

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAITRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS

PAR
MICHEL MONNIER

ÉTUDE DES LIMITATIONS ASSOCIÉES AU BLANCHIMENT AU RAFFINEUR D'UNE
PÂTE THERMOMÉCANIQUE

MARS 2011

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Avant-propos

L'industrie des pâtes et papiers traverse une période de transformation profonde et doit s'ajuster rapidement aux nouveaux besoins du marché. Ce mémoire s'intéresse à un de ces besoins : le niveau de blancheur de la pâte thermomécanique. L'objectif visé par nos travaux est de comparer la méthode traditionnelle de blanchiment dans une tour d'une pâte thermomécanique avec une liqueur de blanchiment (peroxyde d'hydrogène et mélange d'hydroxyde de magnésium et d'hydroxyde de sodium) à l'efficacité d'une application directe dans l'œil du raffineur du même mélange de blanchiment.

L'efficacité du mélange dans un raffineur, la haute température et une haute consistance permettent d'accroître l'efficacité du blanchiment au peroxyde d'hydrogène. La cinétique de réaction ainsi que différentes approches de blanchiment y seront discutées. Le principal défi se retrouve non seulement dans la façon de blanchir mais dans le temps de rétention et la capacité de réduire la réversion.

L'optimisation des paramètres optiques et physiques de la pâte thermomécanique ainsi qu'un gain d'énergie de raffinage seront au centre des objectifs du présent mémoire.

Remerciements

Par la présente, je désire témoigner toute ma reconnaissance à mon directeur de recherche, M. Robert Lanouette, pour l'orientation de mon projet et les conseils précieux qu'il m'a apportés.

Je remercie également mon co-directeur, M. Claude Daneault, pour son aide du point de vue chimique et de la chimie du blanchiment.

Je désire également adresser mes plus sincères remerciements au groupe de techniciens de l'usine Kruger de Trois-Rivières, ainsi qu'à l'ensemble du groupe de production pour leur constante collaboration tout au long de ce projet.

Je remercie tout spécialement M. Daniel Montplaisir pour avoir initié le projet de blanchiment à ses tout débuts, M. David Paquet pour le support technique et la réalisation de certains essais et Mme Lynda Bellemare pour la correction et la mise en page.

Mars 2011

Résumé

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène et l'hydrosulfite de sodium pour fin de blanchiment d'une pâte thermomécanique dans l'industrie des pâtes et papiers est très bien connue et plusieurs usines de pâte thermomécanique (PTM) en Amérique du Nord utilisent ces deux produits. L'effondrement des marchés nord-américains, tant au niveau des prix qu'au niveau de la demande, force l'industrie canadienne des pâtes et papiers à être innovatrice et à repenser les différents principes de base de la fabrication du papier journal afin d'être plus compétitive. Le taux de change canadien – américain, qui a longtemps favorisé l'industrie canadienne, a fait augmenter de façon considérable les coûts de production, rendant par le fait même plusieurs usines canadiennes non compétitives. L'industrie doit considérer d'autres alternatives de procédé de blanchiment, tel que l'injection du peroxyde ou de l'hydrosulfite au raffineur.

Cette alternative représente un excellent compromis pour les usines qui ne possèdent pas de tour de blanchiment, car un des facteurs importants dans le cadre de la réduction des coûts de production, bien connu dans l'industrie, est le temps de rétention auquel doit être soumis une pâte thermomécanique après son contact avec une liqueur de blanchiment. La cinétique de réaction est fonction de plusieurs paramètres tels que :

- Température, consistance, pH.
- Temps de contact et surface de contact.

Dans le cadre de nos travaux, certaines alternatives de blanchiment seront évaluées et comparées afin d'obtenir le meilleur compromis d'efficacité de blanchiment versus un procédé conventionnel. La pâte thermomécanique (PTM) a été produite en usine et sur l'unité pilote du Centre de recherche en pâtes et papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Un mélange de copeaux composé de 90% résineux et 10% feuillus a été utilisé. Nous retrouverons dans le résineux une grande proportion d'épinette et un faible pourcentage de sapin, de pin et de pin gris. Le feuillu est composé majoritairement de bouleau. À la suite du raffinage, l'ensemble des caractéristiques optiques et physiques

des pâtes ont été évaluées. Les paramètres énergétiques des conditions de raffinage ont aussi été évalués.

Les résultats obtenus démontrent la limitation de l'efficacité du blanchiment sans un temps de rétention adéquat lorsque les solutions de blanchiment sont injectées dans l'œil du raffineur. Bien que des gains modestes de blancheur soient obtenus sur la pâte thermomécanique, l'impact au niveau des machines à papiers est quasi inexistant.

Mots Clés

TMP, CTMP, Énergie, Blanchiment, Prétraitement, Point Injection, Raffineur, Inter-Stage, Peroxyde, Ozone, Hydroxyde de Magnésium, Sulfate de Magnésium, Hypochlorite de Sodium. Hydrosulfite de Sodium.

Table des Matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	iv
Mots Clés.....	v
Table des Matières	vi
Liste des Figures.....	ix
Liste des Tableaux.....	xi
Liste des Équations	xii
Liste des Abréviations.....	xiii
Chapitre 1 - Introduction.....	14
1.1 Historique.....	14
1.2 Objectif du projet.....	15
Chapitre 2 - Revue de la littérature	16
2.1 Blanchiment des pâtes à haut rendement.....	16
2.2 Blanchiment conventionnel d'une pâte thermomécanique.....	16
2.3 Chimie du blanchiment au peroxyde (P)	17
Paramètres déterminants influençant l'efficacité de blanchiment	19
Silicate de sodium.....	20
Prétraitement.....	20
Alcalinité et pH.....	22
Neutralisation.....	24
Température et temps de rétention.....	24
Espèce de bois.....	25

Procédé de mise en pâte vs blanchiment.....	25
Consistance de la pâte.....	26
2.4 Peroxyde d'hydrogène et hydroxyde de magnésium.....	27
Réaction durant le blanchiment utilisant le $Mg(OH)_2$	28
2.5 Hydrosulfite de sodium (Y)	30
2.5.1 Effet du pH sur le blanchiment hydrosulfite.....	31
2.5.2 Effet de la consistance	32
2.6 Procédé de blanchiment utilisé dans l'industrie.....	33
2.7 Procédé de mise en pâte au raffineur	34
2.8 Blanchiment dans le raffineur	35
Impact sur les forces physiques.....	39
Comparaison des énergies spécifiques.....	40
Impact sur les dépôts.....	41
Limitations de l'utilisation de l'hydroxyde de magnésium.....	41
D'autres avantages possibles	41
2.9 Blancheur, Couleur	42
Chapitre 3 - Matériels et méthodes	44
3.1 Prétraitement des copeaux	44
3.2 Blanchiment en un stade au raffineur	45
3.3 Liqueur de blanchiment utilisée.....	46
3.4 Points d'injection dans le procédé	47
3.5 Fabrication et prises des échantillons	48
Détermination de la charge alcaline optimale.....	48
Chapitre 4 - Résultats	52
4.1 Blanchiment conventionnel à consistance moyenne.....	52
Essai à l'échelle industrielle.....	54
4.2 Essai 1, H_2O_2 et $Mg(OH)_2$	56
4.3 Blanchiment en présence de NaOH	60
Gains de blancheur en fonction de la charge de peroxyde.....	61
4.4 Comparaison des sources alcalines NaOH versus $Mg(OH)_2$	62

4.5	Combinaison des agents alcalins, $(\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH) et hydrosulfite dans différents points du procédé	64
4.6	Impact de la dilution des eaux de procédés.....	68
4.7	Détermination du point optimum de la cinétique du blanchiment.....	71
4.8	Blanchiment au raffineur primaire.....	72
4.9	Autres observations.....	77
Chapitre 5 - Conclusions.....		78
Bibliographie.....		80

Liste des Figures

Figure 2.1	Groupements chromophores de la lignine	17
Figure 2.2	Influence de la conjugaison sur la coloration des composés	18
Figure 2.3	Réactions possibles du H_2O_2	21
Figure 2.4	Mécanisme de séquestration du DTPA	22
Figure 2.5	Effet du pH sur la dissociation du peroxyde d'hydrogène	23
Figure 2.6	Influence de l'espèce de bois dans un blanchiment au peroxyde	25
Figure 2.7	Influence du procédé de mise en pâte	26
Figure 2.8	Influence de la consistance sur le gain de blancheur	27
Figure 2.9	Compétition dans les réactions durant le blanchiment	29
Figure 2.10	Mécanismes de réduction des groupements quinones et carbonyles par l'hydrosulfite	30
Figure 2.11	Effet du pH dans un blanchiment à l'hydrosulfite	32
Figure 2.12	Effet de la consistance sur le blanchiment	32
Figure 2.13	Blanchiment au raffineur 35	
Figure 2.14	Propriétés physiques sur feuille	40
Figure 2.15	Mesure de la blancheur ISO des papiers	42
Figure 2.16	Valeurs spectrales normales en fonction des longueurs d'ondes	43
Figure 2.17	Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^*	43
Figure 3.1	Système de lavage de copeaux	44
Figure 3.2	Schéma d'un procédé thermomécanique conventionnel	45
Figure 3.3	Schémas complet d'une ligne conventionnelle PTM	47
Figure 3.4	Effet du NaOH sur la blancheur d'une pâte de meule et PCTM.	49
Figure 3.5	Gain de blancheur en fonction de la charge d'alcali	50
Figure 3.6	Compilation statistique du rapport alcali pour les trois essais	51
Figure 4.1	Comparaison statistique des moyennes de gain de blancheur pour la durée de l'essai	55
Figure 4.2	Gain de blancheur versus le temps de rétention aux différentes charges de peroxyde	59
Figure 4.3	Cinétique de blanchiment au raffineur secondaire avec addition de NaOH	61
Figure 4.4	Blancheur en fonction de la charge de peroxyde	62

Figure 4.5	Blanchiment avec 3% peroxyde et différent % de NaOH et mélange (1,2 % $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 0,25% NaOH) au raffineur secondaire	63
Figure 4.6	Gain de blancheur avec 3% peroxyde et différent % de NaOH et mélange (1,2 % $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 0,25% NaOH) au raffineur secondaire	64
Figure 4.7	Évolution de la blancheur dans le procédé	67
Figure 4.8	Cinétique de réaction de la blancheur en fonction de l'eau de procédé	70
Figure 4.9	Cinétique de blancheur en fonction du temps	72
Figure 4.10	Cinétique de réaction	75
Figure 4.11	Suivi de blancheur dans le procédé	76

Liste des Tableaux

Tableau 2.1	Conditions typiques d'un blanchiment au peroxyde	19
Tableau 2.2	Procédés de blanchiments commerciaux	33
Tableau 3.1	Recette de liqueur de blanchiment	46
Tableau 4.1	Résultats étude blanchiment en laboratoire	53
Tableau 4.2	Conditions d'opérations de la tour de blanchiment durant l'essai	54
Tableau 4.3	Gain de blancheur et peroxyde résiduel pour les deux sources alcalines	55
Tableau 4.4	Liqueur de blanchiment utilisée dans le raffineur secondaire	57
Tableau 4.5	Résultats des propriétés physiques, comparaison blanchie à l'hydrosulfite et blanchie au peroxyde	58
Tableau 4.6	Condition du plan d'essai pour blanchiment avec hydroxyde de sodium	60
Tableau 4.7	Résultats des blancheurs de la pâte en différents points du procédé	66
Tableau 4.8	Taux d'addition des agents de blanchiment et blancheur au cuvier de pâte épaissie 6	66
Tableau 4.9	Effet des eaux du procédé sur la blancheur de la pâte	68
Tableau 4.10	Blancheur au cuvier de latence	69
Tableau 4.11	Résultats de blancheur après mélange avec l'eau de procédé	69
Tableau 4.12	Résultats de blancheur en fonction du temps	71
Tableau 4.13	Suivi de la blancheur dans le procédé	73
Tableau 4.14	Résultats de blancheur au cuvier de latence	74
Tableau 4.15	Propriétés physiques suivi dans le procédé pour la pâte épaissie 5	75
Tableau 4.16	Suivi demande cationique dans le procédé	76

Liste des Équations

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HOO}^-$	éq. 01	18
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- + \text{O}_2\uparrow$	éq. 02	24
$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}^{++} 2\text{OH}^- + \text{Impureté métallique (Me}^{++})$	éq. 03	28
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOO}^- + \text{H}_2\text{O}$	éq. 04	28
$\text{HOO}^- + \text{Groupement chromophore} \rightarrow \text{blanchiment (chromophore détruit)}$	éq. 05	28
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}^{+2} \rightarrow \text{M}^{+3} + \text{OH}^- + \text{OH}^\cdot$	éq. 06	28
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}^{+3} \rightarrow \text{M}^{+2} + \text{H}^\cdot + \text{HOO}^\cdot$	éq. 07	28
$\text{HOO}^\cdot \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}^\cdot$	éq. 08	28
$\text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	éq. 09	29
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Impureté métallique} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	éq. 10	29
$\text{OH}^- + \text{lignine} \rightarrow \text{Composé chromophores colorés}$	éq. 11	29
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Pâte} \longrightarrow \text{Pâte blanchie} + 2 \text{NaHSO}_3$	éq. 12	30
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_4$	éq. 13	30
$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	éq. 14	30
$\text{HS}_2\text{O}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HSO}_3 + 3 \text{H}^+ 2\text{e}^-$	éq. 15	31
$\text{S}_2\text{O}_4^{--} + 4\text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{SO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	éq. 16	31
$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$	éq. 17	37
$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow 2 \text{OH}^- + \text{Mg}^{2+}$	éq. 18	37
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$	éq. 19	37
$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2 \text{OH}^- + \text{Ca}^{2+}$	éq. 20	37
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{HOO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$	éq. 21	48
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOO}^- \rightarrow \text{HO}^- + \text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	éq. 22	49
$\% \text{NaOH} + 0,115 * \% \text{Silicate} + 2 * \% \text{Mg}(\text{OH})_2 / \% \text{H}_2\text{O}_2$	éq. 23	49

Liste des Abréviations

Co	Cobalt
CSF	Indice d'égouttage d'une pâte en mL, "Canadian Standard Freeness".
Cu	Cuivre
DBO	Demande Biologique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DTPA	Diéthylènetriaminepentaacétate de sodium
Fe	Fer
FWA	Agent fluorescent, "Fluorescent Whitening Agent"
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
HC	Haute consistance
MC	Moyenne consistance
Mg	Magnésium
Mg(OH)	Hydroxyde de Magnésium
Mn	Manganèse
Na ₂ S ₂ O ₄	Hydrosulfite de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
Nm	Nanomètre
P	Séquence de blanchiment au peroxyde.
PTM	Pâte Thermomécanique
Y	Séquence de blanchiment à l'hydrosulfite de sodium

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Historique

Les moyens de communication ont grandement évolué ces cent dernières années et plusieurs médias se sont ajoutés aux anciens. Aujourd'hui, le plus répandu est sans nul doute l'internet et la télévision. Cependant, plusieurs autres médias de communication persistent toujours, tels les journaux, les livres et les magazines. On peut retrouver les origines du papier à l'ère des Égyptiens qui se servaient d'une plante de la famille du roseau appelée "papyrus" [1]. La Chine confectionnait déjà 100 ans après J.-C. du papier à partir d'une suspension de fibres de bambou ou de mûrier. Les méthodes se raffinèrent au cours des siècles avec l'avènement du coton et des chiffons qui servaient de matières premières. Au XV^e siècle, l'Espagne, l'Italie, l'Allemagne et la France comptaient déjà des papeteries fonctionnelles. Il faut attendre jusqu'en 1690 à Philadelphie pour voir l'apparition d'une papeterie en Amérique du Nord.

Les procédés de mise en pâte ont aussi bien évolué durant cette période. La pâte mécanique de meule sous pression [2] était utilisée dans la plupart des médias journaux dans les années 1950, jusqu'à l'apparition de la pâte thermomécanique en 1960. Les caractéristiques de cette dernière sont d'autant plus intéressantes du point de vue de sa résistance mécanique que de ses propriétés physiques avec un indice d'égouttage CSF plus élevé, ce qui permettait aux papetiers un meilleur égouttage sur la table de formation. De plus, la pâte thermomécanique possède un niveau de blancheur plus élevé que sa rivale, la pâte mécanique de meule. Les deux types de procédés utilisaient du bois à 100%. Les premières utilisations des méthodes ou procédés de blanchiment remontent aux environs de 1856 [3], elles utilisaient le chlore comme base de blanchiment. Aujourd'hui, la pâte thermomécanique constitue 100% de la composition des journaux et des livres de poche; le blanchiment du PTM est par contre nécessaire pour rencontrer les standards des imprimeurs. Cependant, dans le domaine des pâtes mécaniques, l'hydrosulfite de sodium et le peroxyde d'hydrogène sont couramment utilisés pour transformer les groupements chromophores de la lignine.

1.2 Objectif du projet

Notre étude porte sur le blanchiment d'une pâte thermomécanique composée principalement de 90% de résineux et 10% de feuillus. L'utilisation de peroxyde d'hydrogène en présence de l'hydroxyde de magnésium est étudiée en comparaison avec d'autres systèmes de blanchiment. Le point d'injection dans l'œil du raffineur de la liqueur de blanchiment comme approche versus un procédé conventionnel est en outre étudié, ce facteur étant primordial dans la cinétique de réaction.

Le blanchiment d'une pâte thermomécanique à l'aide d'un mélange d'un oxydant puissant comme le peroxyde d'hydrogène en présence d'hydroxyde de magnésium et hydroxyde de sodium est bien connue dans l'industrie et est abondamment documentée dans la littérature [4]. Cependant, l'approche d'utiliser le peroxyde d'hydrogène directement dans le raffineur utilisé en synergie avec l'hydroxyde de magnésium et/ou l'hydroxyde de sodium est moins répandue. L'utilisation d'un tel mélange comme agent de blanchiment est très efficace, toutefois, le procédé demande un temps de rétention appréciable [5]. D'autres agents de blanchiment tel que l'hydrosulfite de sodium s'avère un agent efficace lorsque le niveau de blancheur et le gain voulu sont plus modestes et nous en discuterons dans ce travail.

L'objectif ultime est de produire un papier journal de haute blancheur composé entièrement de PTM blanchie. Le blanchiment avec du peroxyde au raffineur est la voie que nous avons choisi d'explorer.

Chapitre 2 - Revue de la littérature

2.1 Blanchiment des pâtes à haut rendement

La lignine et certaines substances extractibles contiennent des sites qui, sous certaines conditions, peuvent être convertis en groupements colorés. Les conditions de mise en pâte à haut rendement sont propices au développement de la couleur. Les températures élevées, l'oxydation atmosphérique et l'absorption des ions métalliques de l'équipement ou de l'eau utilisée sont quelques-uns des facteurs provoquant une perte de blancheur durant la mise en pâte à haut rendement. Même sous des conditions favorables, une pâte de meule non-blanchie excède rarement 65% de blancheur.

Le but du blanchiment de ce type de pâte est alors de modifier ou de détruire les groupements chromophores associés à la lignine et aux substances extractibles sans nuire au rendement. Le choix des produits chimiques utilisés pour blanchir une pâte à haut rendement est différent de celui des pâtes chimiques. Les principaux agents utilisés pour blanchir la pâte tout en préservant le rendement sont généralement un agent oxydant comme le peroxyde d'hydrogène ou un agent réducteur comme l'hydrosulfite de sodium.

Des progrès importants ont été réalisés sur le plan de la qualité des pâtes à haut rendement avec, en particulier, l'apparition des procédés chimico-mécaniques, mais le blanchiment de ces pâtes n'a pratiquement pas évolué de sorte que les débouchés de la pâte mécanique demeurent limités. En effet, pour que les pâtes à haut rendement puissent entrer en quantité plus importante dans la composition de papiers fins en remplacement partiel de la pâte chimique, il est absolument nécessaire que leur niveau de blancheur soit supérieur aux niveaux actuels.

2.2 Blanchiment conventionnel d'une pâte thermomécanique

On utilise dans le blanchiment conventionnel de la pâte thermomécanique de l'hydrosulfite de sodium et du peroxyde d'hydrogène. Si nous recherchons un gain plus

modeste, la façon économique d'y arriver est d'utiliser de l'hydrosulfite. Dans la production du papier journal, l'hydrosulfite est souvent employé car la blancheur recherchée est d'environ 60% ISO et nous pouvons atteindre facilement un gain de 6 à 8 points ISO, pour un dosage de 7 kg/tonne métrique de pâte. Toutefois, avec l'addition de peroxyde d'hydrogène, nous pouvons obtenir des gains de 20 points et plus. Les procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène et à l'hydrosulfite, sont très bien connus et ont fait l'objet de plusieurs études [6, 7, 8, 9, 10].

2.3 Chimie du blanchiment au peroxyde (P)

De façon conventionnelle, le blanchiment au peroxyde d'hydrogène utilise une tour de blanchiment dont certaines sont à courant descendant, et d'autres à courant ascendant [11,12], et un temps de rétention est nécessaire pour optimiser le blanchiment et le rendre plus économiquement attrayant. De plus, ce blanchiment nécessite une neutralisation ou épuration de la pâte par un système de presse ou de filtre à disques. Dans une pâte thermomécanique, certains constituants du bois sont colorés et on les retrouve sous forme de quinones, groupements éthyléniques, carbonyles et même phénoliques. Ces groupements fonctionnels que le blanchiment doit modifier pour réduire la coloration se retrouve sur la figure 2.1 [13].

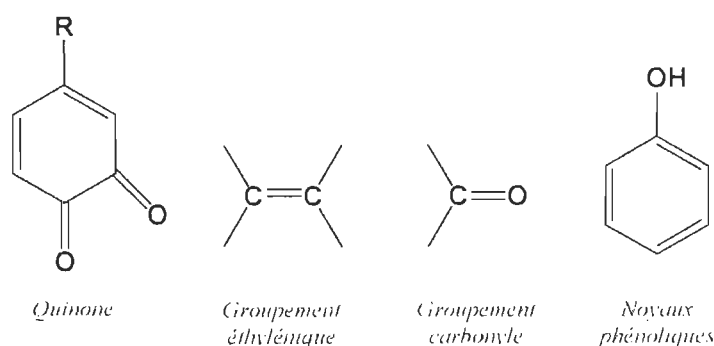


Figure 2.1 Groupements chromophores de la lignine

De plus, la combinaison de certains de ces groupements chromophores sont d'autant plus colorés et seront la cible de l'oxydation résultante du blanchiment au peroxyde.

La figure 2.2 [13] montre l'influence de la conjugaison sur la couleur des composés. La *structure I* n'absorbe pas dans le visible, mais conjuguée avec d'autres groupements, il y a déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde et par conséquent, présence de coloration. Ceci permet des systèmes chromophores dont la nature et l'intensité varient suivant l'espèce végétale et le traitement subi par la pâte.

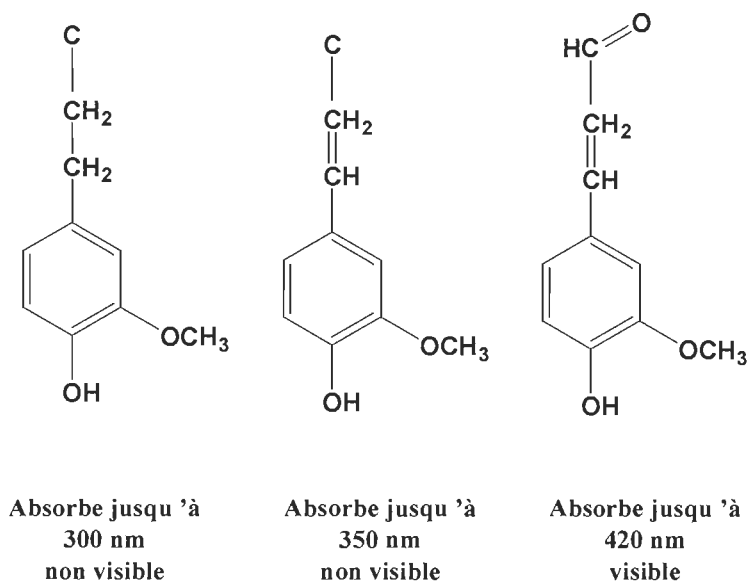


Figure 2.2 Influence de la conjugaison sur la coloration des composés

La composition chimique de la liqueur de blanchiment au peroxyde d'une pâte mécanique est le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'hydroxyde de sodium (NaOH), le silicate de sodium (Na_2SiO_3). Le sel pentasodique de l'acide diéthylènetriamine pentaacétique (DTPA) est généralement utilisé pour séquestrer les métaux avant l'étape de blanchiment.

Dans le blanchiment au peroxyde, l'anion perhydroxyle (HOO^-) est l'agent de blanchiment actif.



Le pH doit être maintenu entre 10,8 et 11,2 pour obtenir le pouvoir blanchissant maximum. L'anion perhydroxyle s'attaque à la lignine, principalement aux groupements carbonyles. Un des composés qui résulte de la réaction d'oxydation des groupements carbo-

nylés est un groupement chromophore tel que les quinones. L'anion HOO^- s'attaquera à ces mêmes quinones pour les transformer en acides carboxyliques ou quinones hydroxylées, qui ralentissent l'effet de noircissement (réversion de blancheur). La stabilité de l'anion est influencée par la présence de métaux, tels que le Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , toutefois, ce ne sont pas tous les ions métalliques qui sont déstabilisants pour le peroxyde, certains, tel que le Mg, favorisent la stabilité de l'anion perhydroxyle [14].

Paramètres déterminants influençant l'efficacité de blanchiment

Plusieurs facteurs influencent le blanchiment au peroxyde d'hydrogène : la consistance de blanchiment, le pH, la température, le procédé de mise en pâte, le temps de contact ou temps de rétention, le bois traité, la charge en alcali et les métaux. Certains de ces paramètres seront discutés en détails dans les prochaines sections. Durant les essais en usines, la charge alcaline sera maintenue fixe pour plusieurs essais dû à notre incapacité de changer rapidement la charge alcaline, le système fonctionnant par batch.

Avec un blanchiment au peroxyde, il est possible d'obtenir des gains de blancheur jusqu'à 20 points et d'atteindre un maximum de blancheur aux environs de 80% ISO et ce, avec une perte de rendement maximale de 1%. Le tableau 2.1 rapporte les conditions typiques d'un blanchiment au peroxyde et d'une séquence peroxyde-hydrosulfite.

Tableau 2.1 Conditions typiques d'un blanchiment au peroxyde

	P			PP				PY	
	HC P1	MC P2		MC P1	HC P2	MC P1	HC P2	HC	MC
Consistance (%)	25	12		12	25	12	25	25	10
Température (°C)	70	70		70	70	70	70	70	60
Temps (min.)	90	90		60	120	60	120	90	60
DTPA (%)	0,4	0,4		0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
pH	10,5	10,5		10,3	11,4	10,3	11,4	10,5	5,5
Na_2SO_3 (%)	3,0	3,0		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	-
NaOH (%)	0,8 - 9			0,8 - 9		0,8 - 9			
H_2O_2 (%)	1, 2, 3,5 et 8			1, 2, 3,5 et 8		1, 2, 3,5 et 8			
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (%)								0,5 - 1,5	

Silicate de sodium

Le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse étant une espèce instable, la liqueur de blanchiment doit être suffisamment alcaline pour maintenir une concentration adéquate d'ions perhydroxyles. Le silicate de sodium est utilisé communément pour tamponner (maintenir le pH à une valeur fixe) la liqueur de blanchiment et inhiber la décomposition du peroxyde. L'excès du silicate de sodium ajouté sert à maintenir le pH de la liqueur de blanchiment.

La concentration de silicate de sodium se situe entre 5 et 7%. Cette dernière concentration assume une partie de l'alcalinité de la solution. Le silicate de sodium commercial, à 41,5°Bé, contient environ 11,5% en poids de NaOH libre. Une fois le silicate ajouté, le pH de la liqueur de blanchiment est ajusté par l'ajout de NaOH. La variation de la concentration de silicate de sodium ajoutée aura des effets sur les gains optimums obtenus.

À des charges en peroxyde différentes, il y a une forte dépendance du gain de blancheur par rapport à l'alcalinité totale de la solution et par rapport à la proportion de l'alcalinité provenant du silicate. Ainsi, il est important pour comparer les gains de blancheur obtenus de souligner si les conditions ont été optimisées. Pour comparer les gains obtenus après un blanchiment avec une charge de 2,5% en peroxyde, l'alcalinité totale doit être de 2,5%, si 5% en silicate a été ajouté.

À une alcalinité fixe, les gains de blancheur varient dépendant de la charge en silicate ajoutée. Pour un blanchiment avec 1% en peroxyde à une alcalinité fixe de 1,5%, l'ajout de 5% en silicate permet un gain de 8 points par rapport à un blanchiment fait sans ajout de silicate.

Prétraitement

L'ajout d'agent séquestrant s'effectue avec l'épaississement de la pâte, ainsi la majorité des métaux complexés sont retirés dans le filtrat lors de l'épaississement. La figure 2.3 représente les différentes options de réactions du peroxyde d'hydrogène [11].

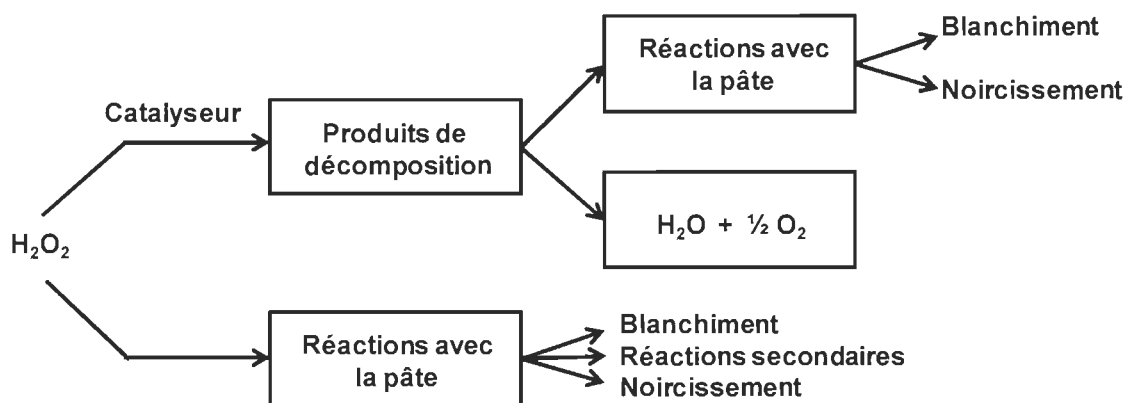


Figure 2.3 Réactions possibles du H_2O_2

Dans la majorité des cas, il est possible d'augmenter le gain de blancheur lors du blanchiment au peroxyde en prétraitant la pâte. Comme la décomposition catalysée du peroxyde par les ions métalliques (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) vont produire des anions OH^- , il y a possibilité de blanchiment dû à l'activation du peroxyde en générant l'ion perhydroxyle HOO^- et d'autres part, les anions OH^- s'attaqueront à la lignine et développeront des groupements chromophores colorés. De plus, les matières extractibles consomment une partie importante du peroxyde durant le blanchiment, un prétraitement est absolument nécessaire. L'agent chélatant le plus utilisé est le sel de pentasodium, soit de l'acide pentaacétique diéthylène triamine (DTPA). Les traces de manganèse et de cuivre sont plus facilement éliminées de la pâte que celles de fer. Le peroxyde résiduel et le gain de blancheur augmentent, avec la concentration d'agents chélatants, mais les effets positifs tendent à plafonner. Le mécanisme de séquestration est représenté à la figure 2.4 [15]. De façon simple par la magnétisation, les charges positives attirent les charges négatives et vice-versa. La consommation de peroxyde d'hydrogène et le gain de blancheur sont affectés positivement par l'addition d'agents séquestrants [16]. Les agents séquestrants agissent sur les métaux tels que le fer, le manganèse et le cuivre en les désactivant. Ces derniers décomposent le peroxyde en milieu alcalin et les réactions de décomposition sont décrites à la section 2.4.1.

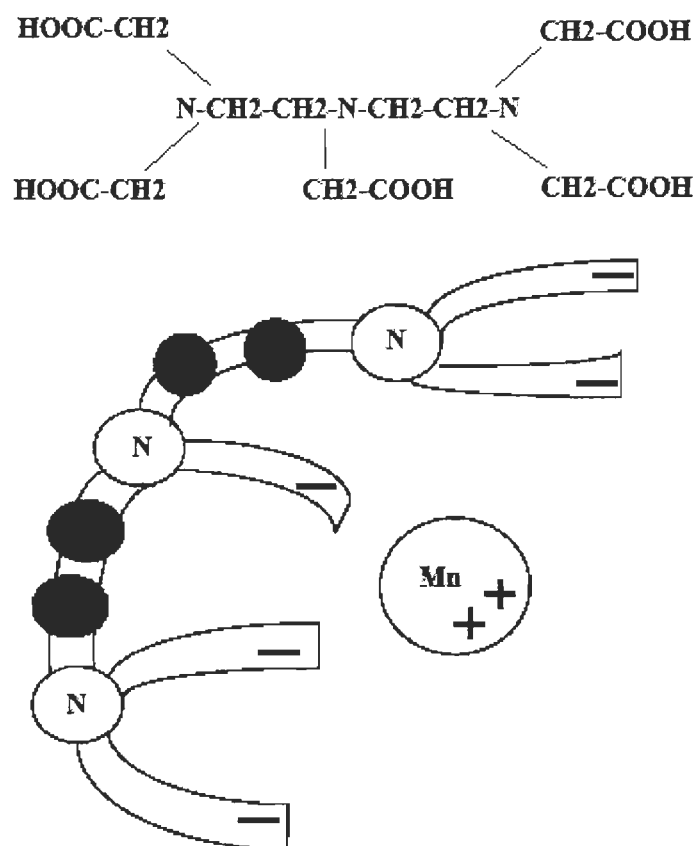


Figure 2.4 Mécanisme de séquestration du DTPA

Alcalinité et pH

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène seul est impossible et donne aucun ou peu de gain de blancheur. Il doit être accompagné de plusieurs autres produits tels que l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de magnésium, le silicate de sodium ou un agent séquestrant tel que le diéthylènetriaminepentaacétate de sodium (DTPA).

Un contrôle sévère du taux d'alcalinité lors du blanchiment au peroxyde est nécessaire. Tel que souligné précédemment, la liqueur de blanchiment doit être suffisamment alcaline pour maintenir une concentration adéquate en ions perhydroxydes, à une alcalinité excessive, le peroxyde se décompose en générant de l'oxygène qui initie de nouveaux

chromophores sur la pâte. De façon générale, une alcalinité initiale qui donne un pH compris entre 10,5 à 11,0 au système à blanchir est adéquat.

L'alcalinité de la solution de blanchiment est obtenue avec du silicate de sodium et de l'hydroxyde de sodium. Le silicate de sodium est premièrement ajouté, puis le taux d'alcalinité est ajusté par l'ajout d'hydroxyde de sodium. L'alcalinité totale de la solution de blanchiment a une grande influence sur le taux optimum de blancheur obtenu. La façon d'obtenir l'alcalinité optimale sera de maintenir une charge de peroxyde stable et d'augmenter graduellement la charge alcaline. On obtiendra un ratio alcali/péroxyde optimal lorsque la blancheur sera à son apogée.

L'action blanchissante du peroxyde survient en présence de l'ion peroxyhydroxyle HOO^- , cette forme est présente en milieu très alcalin, d'où l'utilisation de NaOH. La dissociation à un niveau de 50% représente la décomposition optimale ou encore lorsque le pK est égal au pH. Il est recommandé de maintenir la solution à un pH de 11,0; à ce niveau, on obtient les meilleurs résultats de blanchiment, avec une forte concentration de l'anion perhydroxyle tel que représenté à la figure 2.5 [16].

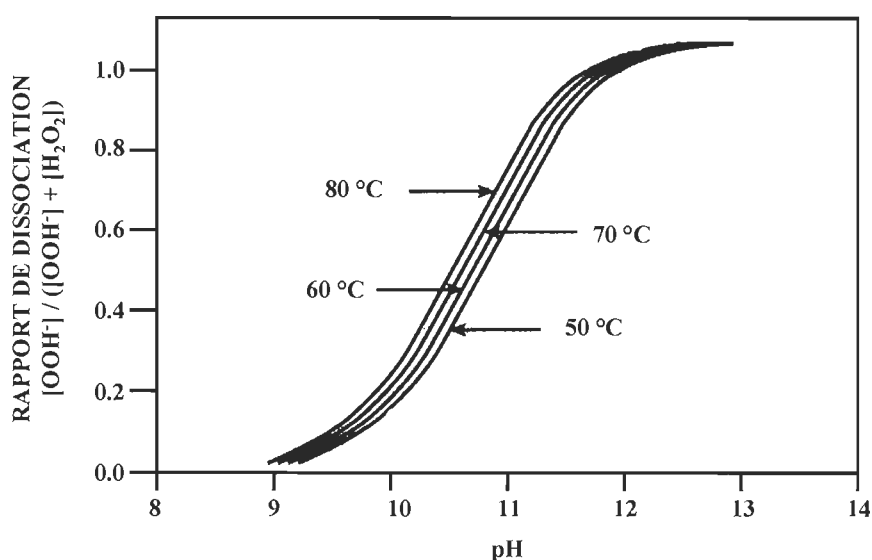


Figure 2.5 Effet du pH sur la dissociation du peroxyde d'hydrogène

De plus, nous pouvons remarquer l'influence de la température : plus la température augmente, plus la formation de l'anion perhydroxyle est rapide, cependant, certains des anions formés réagiront suivant l'équation suivante [17] :



Deux variables sont inter reliées : la température et le temps de rétention. Dans une certaine limite, une augmentation de température ou du temps de rétention occasionne les mêmes effets sur le taux de blancheur obtenu.

Neutralisation

Lorsque le traitement au peroxyde est terminé, il demeure en solution du peroxyde et de l'alcali pour s'assurer d'atteindre le maximum de blancheur. Le pH de la suspension se situe à environ 9,0. La pâte se doit d'être neutralisée jusqu'à un pH de 5,0 - 5,5. Cette neutralisation permettra de stabiliser la blancheur, d'éviter le noircissement par les alcalis, d'éliminer le peroxyde résiduel et de faciliter la production du papier qui se fait généralement à un pH inférieur à 7.

La pâte à l'usine Kruger de Trois-Rivières est neutralisée par une solution aqueuse de bioxyde de soufre et d'hydroxyde de sodium à une consistance de 3 à 5%. La solution aqueuse de SO_2 met fin au processus de blanchiment et stabilise la blancheur, le milieu acide provoqué par la réaction du SO_2 avec le milieu aqueux est neutralisé par l'ajout de NaOH .

Température et temps de rétention

Ces deux variables sont inter-reliées. Dans une certaine limite, une augmentation de température et/ou du temps de rétention occasionne les mêmes effets sur le taux de blancheur obtenu. Lorsque la température augmente, la vitesse du blanchiment augmente. À une température de 25°C, un gain de 9 points de gain de blancheur peut être atteint, en

deux heures, tandis qu'à 90°C, la réaction s'effectue en 5 minutes pour obtenir un taux de blancheur équivalent.

Espèce de bois

L'espèce de bois utilisée a une grande influence au niveau du blanchiment d'une pâte à haut rendement. Ainsi, le gain de blancheur obtenu lors d'un blanchiment au peroxyde sera dépendant de l'espèce de bois qui a été mise en pâte. Le pin gris répond difficilement au blanchiment au peroxyde et atteint un plafond après un gain de 10 points de blancheur (Figure 2.6) [8]. Le peuplier du Canada ("cottonwood") pour une même charge de peroxyde permet par contre un gain d'environ 18 points.

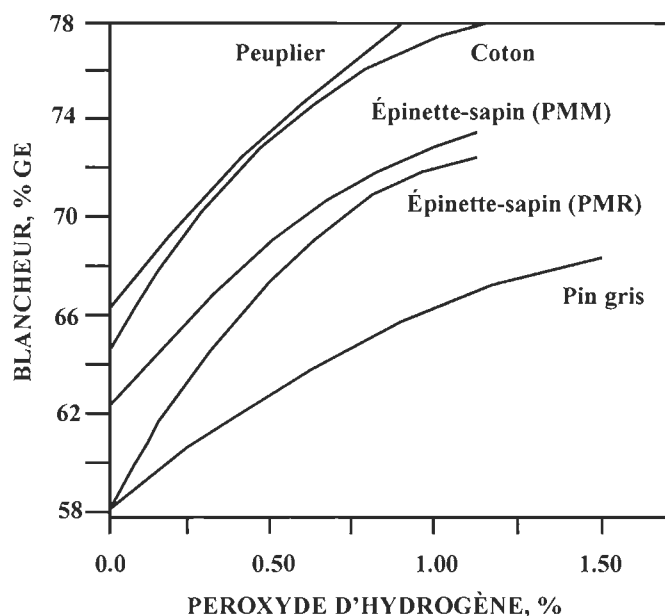


Figure 2.6 Influence de l'espèce de bois dans un blanchiment au peroxyde

Procédé de mise en pâte vs blanchiment

À la figure 2.7, nous pouvons constater l'influence du procédé de mise en pâte sur le blanchiment au peroxyde. Une pâte de raffineur est plus affectée qu'une pâte de meule au niveau de la blancheur.

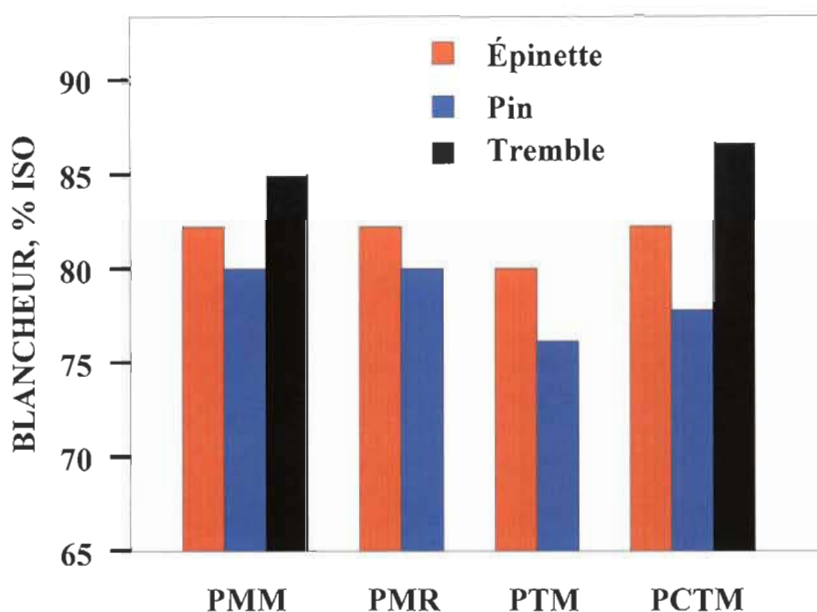


Figure 2.7 Influence du procédé de mise en pâte

La température plus élevée dans le cas de la pâte de raffineur explique le phénomène, ce qui augmente la formation de chromophores. Les gains de blancheur sont supérieurs avec la pâte de raffineur, mais les taux optimaux sont toujours plus bas que pour une pâte de meule.

Consistance de la pâte

Au début de l'utilisation du peroxyde comme agent de blanchiment dans les pâtes mécaniques, le blanchiment était effectué à basse consistance (3 à 7%), mais on remarqua rapidement que de meilleurs résultats pouvaient être atteints à des consistances plus élevées. La figure 2.8 [18] montre la relation linéaire entre les gains de blancheur obtenue et la quantité d'eau dans la pâte, exprimée en kg eau par kg pâte.

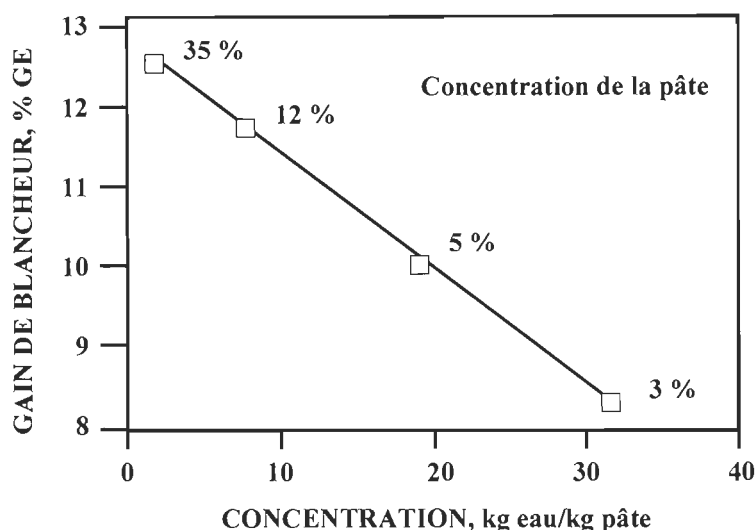


Figure 2.8 Influence de la consistance sur le gain de blancheur

La décomposition du peroxyde et d'autres réactions secondaires, en compétition avec les réactions de blanchiment, sont moins favorisées quand la pâte est à une consistance plus élevée. Une plus grande proportion de réactifs se retrouve à proximité des sites de blanchiment.

2.4 Peroxyde d'hydrogène et hydroxyde de magnésium

Mentionné dans la littérature comme moyen d'obtenir des bénéfices économiques significatifs [19], l'utilisation de l'hydroxyde de magnésium en remplacement de l'hydroxyde de sodium dans un procédé de blanchiment conventionnel est connue pour diminuer la demande biologique en oxygène DBO₅, la demande chimique en oxygène DCO, augmenter le rendement du procédé de la mise en pâte, diminuer l'apport en matières colloïdales (la demande cationique diminue) et finalement, réduire la déposition d'oxalate de calcium dans le raffineur [19].

L'hydroxyde de magnésium (Mg(OH)₂) est faiblement soluble en milieu aqueux, il possède une solubilité molaire de $1,2 \times 10^{-4}$ mol/Litre. Il est commercialement disponible sous forme de suspension composée à environ 60% de (Mg(OH)₂) et 40% d'eau. En solution aqueuse, il est un alcali plus faible que le NaOH. Toutefois, l'hydroxyde de magnésium dans un milieu non conventionnel tel qu'un raffineur, se solubiliserait et en pré-

sence de peroxyde d'hydrogène, le milieu deviendra un excellent réacteur de blanchiment pour la pâte. Le raffineur offre d'excellentes caractéristiques pour augmenter la cinétique de réaction tel que : le mélange, la haute température et la haute consistance. L'utilisation de l'hydroxyde de magnésium comme source alcaline permettra une meilleure stabilisation du peroxyde d'hydrogène et un meilleur contrôle de pH (meilleur tampon). Les réactions sont décrites par Nyström [20].

Réaction durant le blanchiment utilisant le $\text{Mg}(\text{OH})_2$

L'hydroxyde de magnésium réagit avec le peroxyde d'hydrogène et produit l'ion perhydroxyle (HOO^-) tel que décrit dans les réactions suivantes :



Réaction bien connue dans le domaine du blanchiment qui débute par la dissociation du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et produit l'anion hydroxyle qui à son tour réagit avec le peroxyde d'hydrogène pour produire à son tour l'ion perhydroxyle. C'est ce dernier qui agit comme agent d'oxydation très puissant et s'attaque aux groupements chromophores colorés en détruisant ce dernier et par le fait même, blanchit la pâte. L'hydroxyde de magnésium est une base attrayante : dû à sa faible dissociation, il agira comme tampon dans le système et préservera le système contre les variations de pH.

Presley et Hill en 1996 [21] décriront la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions métalliques provenant du bois dans différents états,





éq. 09

ou plus simplement



éq. 10

Lorsque le peroxyde est ainsi dégradé, sa capacité de blanchiment est nulle. De plus, le noircissement de la pâte peut être accentué par la présence des ions (anions) OH^- tel que représenté selon l'équation 11 :



éq. 11

La réaction s'explique par l'oxydation des groupements phénoliques et les nouveaux groupements absorbent la lumière, d'où la coloration. Allison et Graham en 1990 [22], relève ce phénomène de noircissement de la pâte en constatant que, lorsque le pH final du blanchiment se situe aux alentours de 9,0 et plus, combiné avec l'absence de peroxyde résiduel, la pâte avait tendance à noircir.

La figure 2.9 représente la compétition entre les divers intervenants dans la liqueur de blanchiment et les tendances lorsque ceux-ci sont en présence de métaux.

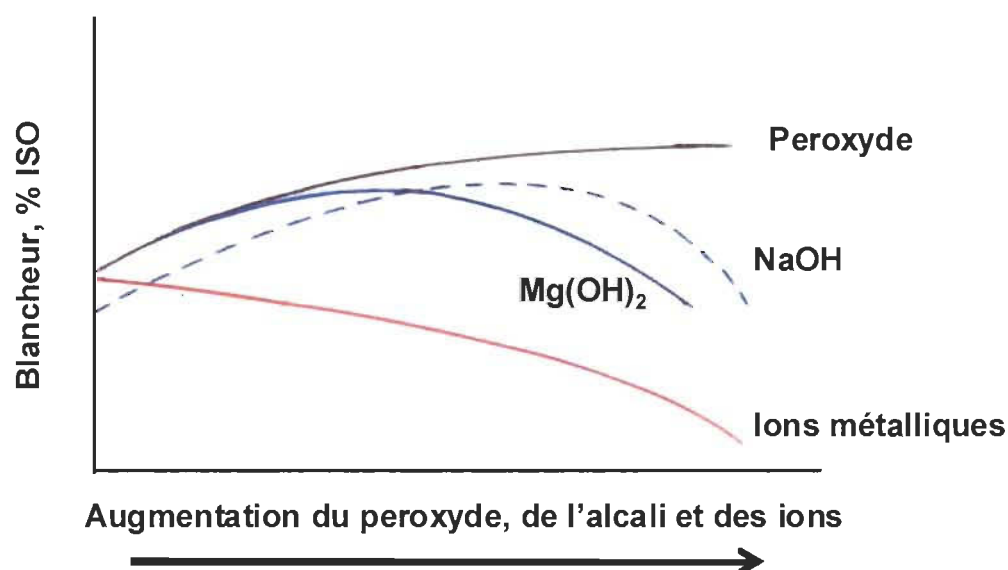


Figure 2.9 Compétition dans les réactions durant le blanchiment

2.5 Hydrosulfite de sodium (Y)

Tel que mentionné précédemment, l'hydrosulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) est l'agent de blanchiment le plus utilisé dans la fabrication du papier journal, dû à son faible coût. La figure 2.10 [10] représente la réaction générale par laquelle le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ réduit les groupements quinones et carbonyles.

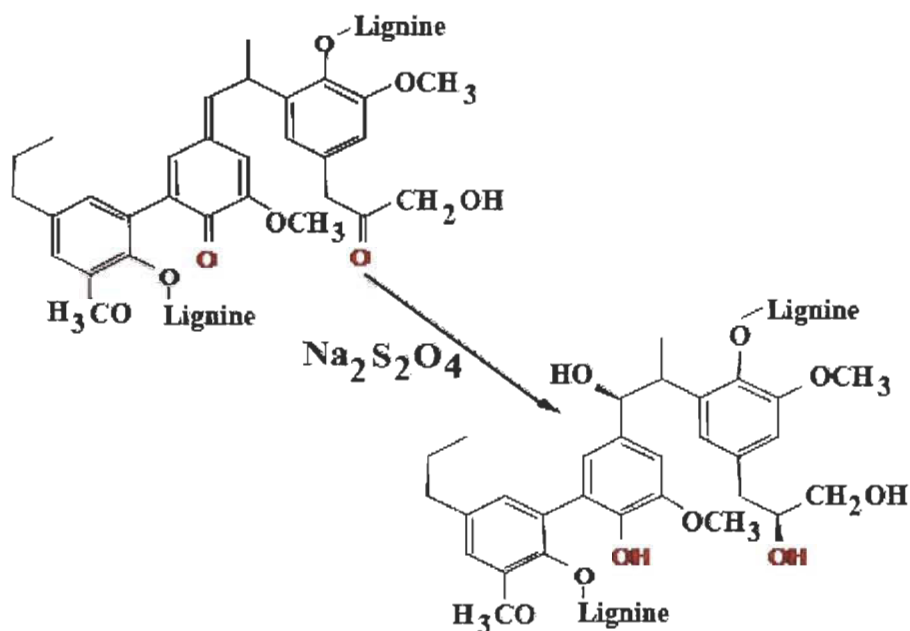
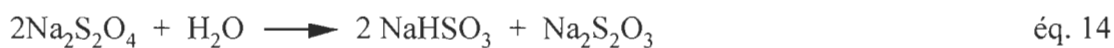
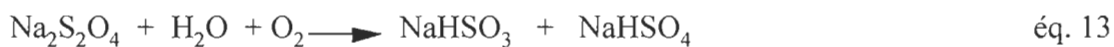
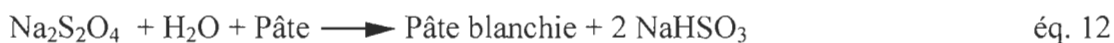


Figure 2.10 Mécanismes de réduction des groupements quinones et carbonyles par l'hydrosulfite

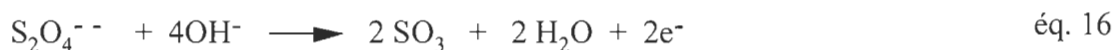
Lorsqu'une solution d'hydrosulfite de sodium est mise en présence d'une pâte à haut rendement, plusieurs réactions compétitives peuvent avoir lieu. Pour un blanchiment efficace, les réactions [12] et [13] doivent être minimisées.



La suppression des réactions d'oxydation requiert un contrôle sévère des conditions de blanchiment. L'oxydation est très rapide, on doit absolument limiter au minimum l'introduction d'oxygène au cours du procédé. L'oxygène dissous peut détruire plus de 10 fois son poids en hydrosulfite. La présence d'azote permet de meilleurs taux de blanchiment, les réactions d'oxydation étant minimisées, une plus grande concentration d'hydrosulfite sera disponible pour le blanchiment de la pâte. Les espèces activées lors d'un blanchiment à l'hydrosulfite sont les ions $S_2O_4^{2-}$ et $HS_2O_4^-$. En milieu acide, il y aura la réaction d'oxydation suivante:



tandis qu'en milieu basique, la réaction d'oxydation sera:



En présence de la pâte, l'hydrosulfite attaque préférentiellement les quinones méthoxylées et les carbonyles. L'hydrosulfite réduira ces fonctions cétones en leurs fonctions alcools correspondantes. Ces composés étant moins colorés que les produits de départ.

Dans notre étude, nous avons incorporé l'hydrosulfite dans le cuvier de pâte épaissie 5, tel qu'indiqué à la figure 3.2.

2.5.1 Effet du pH sur le blanchiment hydrosulfite

La valeur optimale du pH est comprise entre les réactions de blanchiment, de décomposition de l'hydrosulfite et le noircissement provoqué par un alcali trop fort. La réponse au blanchiment décroît rapidement pour un pH plus petit que 5, principalement dû à l'accélération de la décomposition de l'hydrosulfite. Certaines solutions de blanchiment contiennent jusqu'à 20% de carbonate de sodium (source alcaline) pour des situations où ajuster l'environnement à un pH de 5 pose un problème.

À pH 6 et plus, l'hydrosulfite est très stable. Cependant, plus le pH augmente, plus l'alcalinité induira la formation de chromophores en plus grand nombre. Ces chromophores ainsi formés sont difficilement blanchis par l'hydrosulfite.

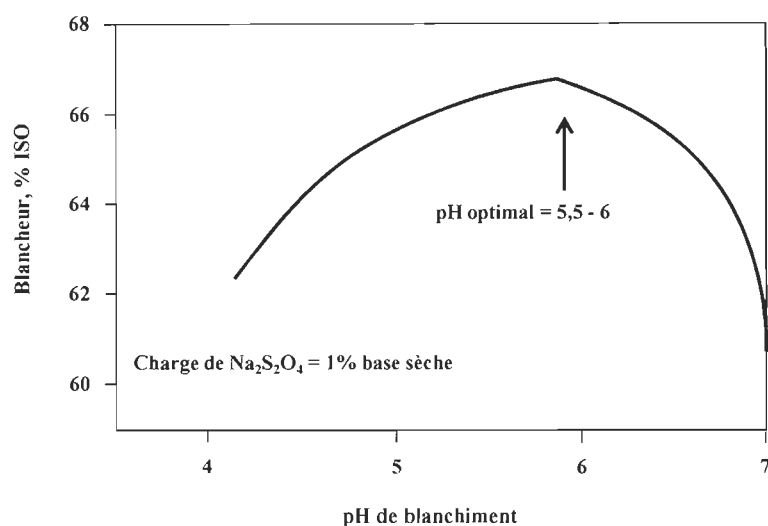


Figure 2.11 Effet du pH dans un blanchiment à l'hydrosulfite

2.5.2 Effet de la consistance

Une consistance plus élevée de la pâte augmente la concentration de la solution de blanchiment et par le fait même augmente la vitesse de réaction.

Une consistance moyenne de la pâte apportera de l'air entraîné. Ce même air va consommer une partie de l'hydrosulfite et réduira l'efficacité de blanchiment.

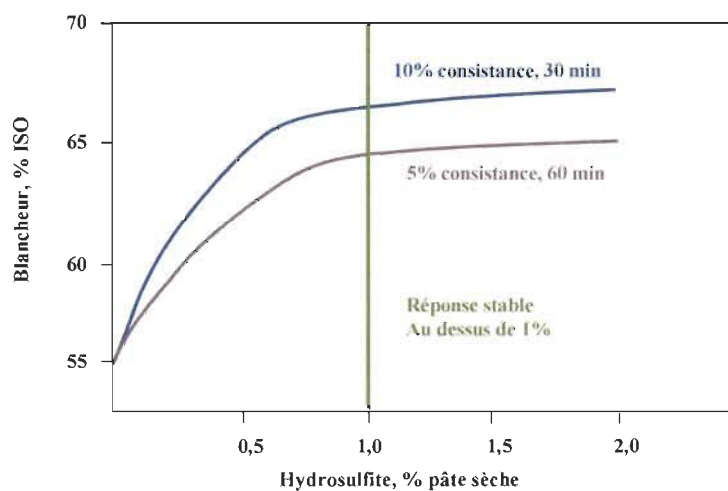


Figure 2.12 Effet de la consistance sur le blanchiment

2.6 Procédé de blanchiment utilisé dans l'industrie

Dans l'industrie, plusieurs procédés de blanchiment sont utilisés, différents stages et en séquences de blanchiment. Le tableau 2.2 [23] représente plusieurs procédés commerciaux.

Tableau 2.2 Procédés de blanchiments commerciaux

Procédé / Agent de Blanchiment	Gain de blancheur maximum	Références
Sulfite de Sodium (Na_2SO_3) <ul style="list-style-type: none"> • Copeaux • Lavage Interstade • Raffineur • Cuvier de Latence 	<ul style="list-style-type: none"> • 6 points • 4 points • 2-3 points • 2-3 points 	[24] [24] [24] [24]
Hydrosulfite de Sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) <ul style="list-style-type: none"> • Basse consistance (3-4%) • Haute consistance (10-12%) • Raffineur 	<ul style="list-style-type: none"> • 6-7 points • 7-9 points • 10-11 points 	[25,26] [27] [25]
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) <ul style="list-style-type: none"> • Copeaux • Lavage Interstade • Raffineur de rejet • Conventionnel <ul style="list-style-type: none"> ➤ 1 stade MC ou HC ➤ 2 stades (MC-MC) ➤ 2 stades (MC-HC) 	<ul style="list-style-type: none"> • 16 à 18 points 	[28] [29] [30,31] [32,33,34,35] [32,33,34,36] [32,33,35,36]
Oxydation-Réduction (H_2O_2- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ou NaBH_4) <ul style="list-style-type: none"> • PY-BP • PBP-PYP • BPP-YPP 	<ul style="list-style-type: none"> • 18 à 20 points 	[26,37,38,39,40] [37,38,39] [37,38,39] [37,38,39]

La présente étude porte sur la comparaison des procédés de blanchiment conventionnels et les limitations du blanchiment dans le raffineur. Dans notre projet, nous n'avons pas regardé les effets de certains paramètres du raffinage (fibrillation, phénomène de coupe, production de fines, conduite du raffineur, géométrie des garnitures etc.) engendrés par l'incorporation des agents de blanchiment dans le raffineur.

2.7 Procédé de mise en pâte au raffineur

Le syntagme « pâte mécanique » est employé lorsque seule l'action mécanique est employée pour la transformation du bois en pâte. Il y a quatre procédés de mise en pâte à action mécanique : on y retrouve le procédé de pâte mécanique de meule, la pâte mécanique de meule pressurisée, la pâte mécanique raffinée et finalement, la pâte thermomécanique. Ce sont principalement les quatre procédés commerciaux que nous retrouvons aujourd'hui. Les deux premiers font mention de meule et leur particularité vient du fait qu'ils utilisent des billots entiers, tandis que les deux autres utilisent des copeaux. En terme de capacité de production, la pâte mécanique de meule était prédominante, mais cette technologie a été remplacée rapidement par le procédé thermomécanique, tout simplement du fait qu'il y a d'énormes avantages économiques d'utiliser des copeaux, considérés comme le rebus des scieries versus les billes de bois. De plus, la force de la pâte produite par le procédé thermomécanique surpasse celle du procédé utilisant le procédé de meule [41]. Dans ce procédé, il n'y a aucun procédé chimique aidant la mise en pâte autre que l'eau, qui agit comme lubrifiant et agent de libération de la fibre; on peut considérer que l'ensemble de la matière fibreuse est sauvegardé. Les agents chimiques de blanchiment ainsi utilisés pour les pâtes mécaniques se retrouvent sous deux formes, réducteur et oxydant; dans la catégorie oxydant, on y retrouve le blanchiment au peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène a besoin d'une source alcaline pour blanchir adéquatement. L'introduction potentielle de l'hydroxyde de magnésium trouvera sa place auprès du peroxyde. La recherche bibliographique sur l'introduction d'agents de blanchiment dans

le raffineur se révèle assez limitée car peu d'essais ont été publiés dans ce champ d'intérêt.

2.8 Blanchiment dans le raffineur

Le blanchiment dans l'œil du raffineur présente des avantages indéniables du point de vue investissement, car il ne demande pas de tour de blanchiment, offre un excellent mélange et une très haute consistance et, de plus, la température favorise une réaction rapide (figure 2.13). [42]

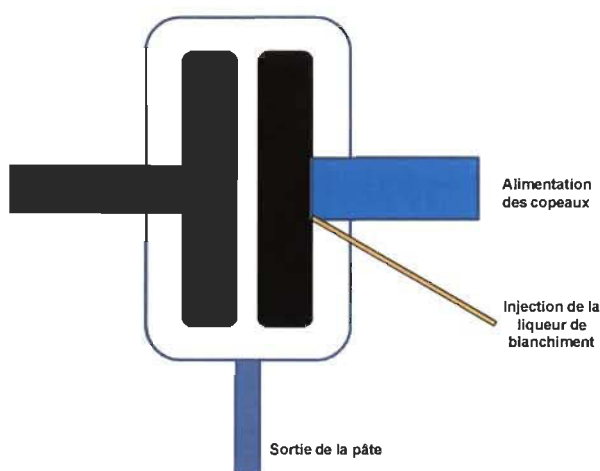


Figure 2.13 Blanchiment au raffineur

L'objectif de cette étude porte sur le remplacement de l'hydroxyde de sodium par l'hydroxyde de magnésium comme agent alcali dans le blanchiment au peroxyde. L'hydroxyde de magnésium $[Mg(OH)_2]$ est une base moins forte que le $NaOH$, mais il représente un avantage compétitif parce qu'il possède une chimie particulière et influence plusieurs paramètres, notamment la baisse en matières colloïdales, la demande biologique en oxygène et l'énergie de raffinage [43]. La chimie de l'oxyde de magnésium MgO a été, quant à elle, bien démontrée par le travail de Vincent et al. [43]. On y révèle que le magnésium a un effet stabilisant sur l'ion perhydroxyle et les résultats obtenus décrivent la diminution de la DBO et de la DCO. De plus, on y constate une diminution de la consommation de peroxyde d'hydrogène de l'ordre de 1%. L'utilisation de la combinaison $MgO/DTPA$ pour le blanchiment se révèle très bénéfique sur la con-

somation d'agents de rétention nécessaires pour la machine à papier, la réduisant de 50% en comparaison avec la combinaison standard NaOH/Silicate. L'utilisation du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sera au centre de nos travaux de recherche et sera appliquée dans le procédé de mise en pâte thermomécanique. Nous espérons démontrer que sa chimie sera aussi performante que celle du MgO et pourra stabiliser de façon aussi efficace l'ion perhydroxyle.

La littérature présente une quantité limitée de travaux de recherche sur l'utilisation des différentes composantes du magnésium dans le blanchiment de pâte à haute rendement et thermomécanique.

Dans le cadre d'une étude conduite à l'Université du Québec à Trois-Rivières, Lanouette et al. [44] ont introduit dans l'œil du raffineur une solution de blanchiment qui leur a permis d'obtenir des niveaux très bas en matières extractibles et des propriétés physiques acceptables. De plus, on y révèle que l'addition de la liqueur de blanchiment dans l'œil du raffineur a permis de réduire radicalement le taux de rejet.

Walter et Paulsson [45] ont pour leur part étudié l'impact de l'introduction de la liqueur de blanchiment dans le raffinage et le potentiel d'économie sur l'énergie de raffinage. Une réduction de l'énergie de raffinage de l'ordre de 20 à 35% pour une valeur d'indice d'égouttage de 100 mL (CSF) semble permettre d'atteindre, avec l'addition d'une solution de 10-20 kg/tonne de peroxyde d'hydrogène, les résultats sur la longueur de fibre, les forces, la distribution des fibres sont influencées de façon négligeable. Il semble que la blancheur de la pâte ainsi traitée révèle une légère baisse, ce qu'il attribue à la réversion provoquée par l'utilisation du sulfate ferreux en quantité trop grande.

Soteland [46] à l'Institut des pâtes et papiers norvégien a étudié le remplacement de l'hydroxyde de sodium et le silicate par l'oxyde de magnésium ou l'oxyde de calcium dans le blanchiment d'une pâte provenant d'un procédé de meule et chimico-thermomécanique. Il y mentionne que le gain de blancheur a été d'un point plus bas avec l'utilisation de l'oxyde de magnésium si on le compare avec l'oxyde de calcium ou d'autres composantes à base de sodium. Cependant, il y démontre que les particules de

MgO sont très imposantes, ce qui contribue à ce résultat qui est probablement dû à l'encombrement stérique. Les équations suivantes illustrent le comportement de l'oxyde de magnésium et calcium en milieu aqueux.



Les constantes de dissociations des composantes inorganiques tels que Mg(OH)_2 et Ca(OH)_2 en milieu aqueux sont très différentes, soit $K_{\text{dis}} 1,5 \times 10^{-11}$, comparativement à $K_{\text{dis}} 4,68 \times 10^{-6}$ pour le Ca(OH)_2 . Ce qui explique pourquoi le blanchiment est plus efficace avec le Ca(OH)_2 car il libérera de l'ordre de 10^5 fois plus d'ions OH^- , ce qui permettra à la solution de peroxyde d'hydrogène d'être plus concentrée en ions perhydroxyle HOO^- .

Le faible gain de blancheur pourrait bien être compensé dans le cas d'un procédé CTMP si le blanchiment se déroule dans des conditions où la consistance se situait aux alentours de 30%. Dans sa conclusion, Soteland affirme que la présence d'une base bivalente dans le procédé de blanchiment au peroxyde offre des rendements élevés et réduit la DBO.

Maughan et al. [47] dans une usine de papier journal d'Australie étudia l'utilisation de l'oxyde de magnésium comme source d'alcali dans le raffineur et ce, pour le blanchiment d'une pâte thermomécanique de pin avec une charge de peroxyde de 10 kg/tonne. Un des objectifs visé dans cette étude était de déterminer si l'effet de l'utilisation d'oxyde de magnésium pouvait réduire les matières dissoutes dans l'effluent et cette fois-ci, les mesurer. Ils trouvèrent que l'utilisation du MgO versus le NaOH a réduit de 37% les matières dissoutes et ce, en remplaçant 8 kg/tonne de NaOH par seulement 5

kg/tonnes de MgO. L'étude démontre aussi que l'obtention du gain maximum de blancheur est obtenue en maintenant une consistance élevée (25%) pour 30 minutes.

Une autre étude porte sur la même usine de papier journal d'Australie réalisée par Griffiths et Abbot en 1993 [48], utilisant d'autres sources de MgO en comparaison avec le grade technique MgO. Ces travaux ont démontré qu'il était impossible de remplacer l'hydroxyde de sodium avec d'autres sources de MgO.

«Vincent, Rizzon and Zooeff, en 1977 [43] ont travaillé sur une pâte CTMP en essayant de remplacer l'hydroxyde de sodium par un mélange de MgO et d'un agent séquestrant, le DTPA. Dans cette étude, ils ont démontré l'importance du traitement de la pâte pour séquestrer les métaux et sur la pertinence d'avoir deux stages de séquestration. Ils préconisent l'approche de séquestrer les métaux dans la pâte et de procéder à une seconde séquestration par l'addition de DTPA dans la liqueur de blanchiment au peroxyde, en évitant ainsi tout contact de métaux indésirables avec le MgO ou le $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ce qui attire l'attention dans leur étude est la détérioration du gain de blancheur lorsque que le silicate de sodium était utilisé en combinaison avec le MgO, les essais en usine mentionnés dans l'article font état de la diminution de la charge de peroxyde d'hydrogène de 10 kg/tonne lorsque l'oxyde de magnésium remplace en partie la soude caustique. De plus, il mentionne que la charge anionique présente dans la pâte a diminué de beaucoup, parce que la demande en produits chimiques nécessaires au système de rétention à la machine à papier a diminué de 50%.

D'autres études comparatives ont été effectuées en laboratoire mettant en présence le NaOH et le $\text{Mg}(\text{OH})_2$. C'est le cas de l'étude menée par Nystrom, Pykalainen et Lehto en 1993 [20] où ils ont étudié plusieurs sources alcalines pour le remplacement de l'hydroxyde de sodium; les sources considérées incluaient le CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et le NaHCO_2 . Ils ont montré que pour la même charge chimique de liqueur de blanchiment au peroxyde, l'utilisation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ conduira vers des résultats de gains de blancheur similaires, voire supérieurs à l'utilisation de NaOH et ce, même sans l'utilisation d'un agent stabilisateur tel que le silicate. Cependant, l'étude fait mention que l'utilisation de silicate en conjonction avec le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ augmente les gains. Les ré-

sultats de rupture effectués sur des feuilles produites sur une formette standard sont plus bas avec l'utilisation du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que ceux en présence de NaOH. Ils attribuent cette baisse de force à la diminution de la quantité de liens interfibres et aussi à l'augmentation de l'indice d'égouttage de la pâte produite avec l'utilisation des sources alternatives d'alcali. Toutefois, on remarque aussi que toutes les pâtes produites avec les sources alternatives ont des demandes chimiques en oxygène moins élevées que celles produites avec du NaOH. Ils attribuent cette augmentation en DCO à la présence de NaOH, par le fait de son caractère basique très agressif, au pH élevé et à sa capacité à dissoudre les grandes chaînes moléculaires de la pâte en plus petites chaînes. Un des avantages des sources alcalines à base de magnésium, est leurs faibles capacités à se dissoudre, ce qui en résulte en un faible pH. De plus, la validation des résultats en laboratoire a été effectuée par des essais en usines et la conclusion a été la même, soit que le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est une bonne alternative à l'utilisation de NaOH.

De son côté, le groupe composé de Suess, Del Grosso et Schmidt [49], ont également étudié les sources alternatives alcalines dans le blanchiment au peroxyde de pâte mécanique, incluant le carbonate de sodium, l'oxyde de magnésium et finalement, l'hydroxyde de magnésium. Dans leurs constatations, ils y mentionnent le fait que l'hydroxyde de magnésium peut remplacer l'hydroxyde de sodium et le silicate avec comme résultats des gains de blancheur similaires. À haute charge de peroxyde d'hydrogène, les résultats de gains de blancheurs sont plus bas avec le $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Le groupe obtient les mêmes résultats tant qu'à la demande de DCO et l'impact sur les demandes en produits de rétention sur machine qui sont nettement à la baisse lors de l'utilisation d'alcali à base de magnésium.

Impact sur les forces physiques

L'étude de Harrison et Parrish [5] démontre qu'il n'y a pas de réduction ou perte de force entre l'utilisation d'hydroxyde de sodium versus hydroxyde de magnésium si on compare les résultats sur une même base d'indice d'égouttage. Le contrôle est un stage au peroxyde avec une charge de 20 kg/tonne de peroxyde, 15 kg/tonne de NaOH et 30 kg/tonne de silicate, comparativement à une pâte blanchie avec 0% charge de NaOH et

silicate qui sont compensés par des charges de 7,5 et 15 kg/tonne d'hydroxyde de magnésium (figure 2.14).

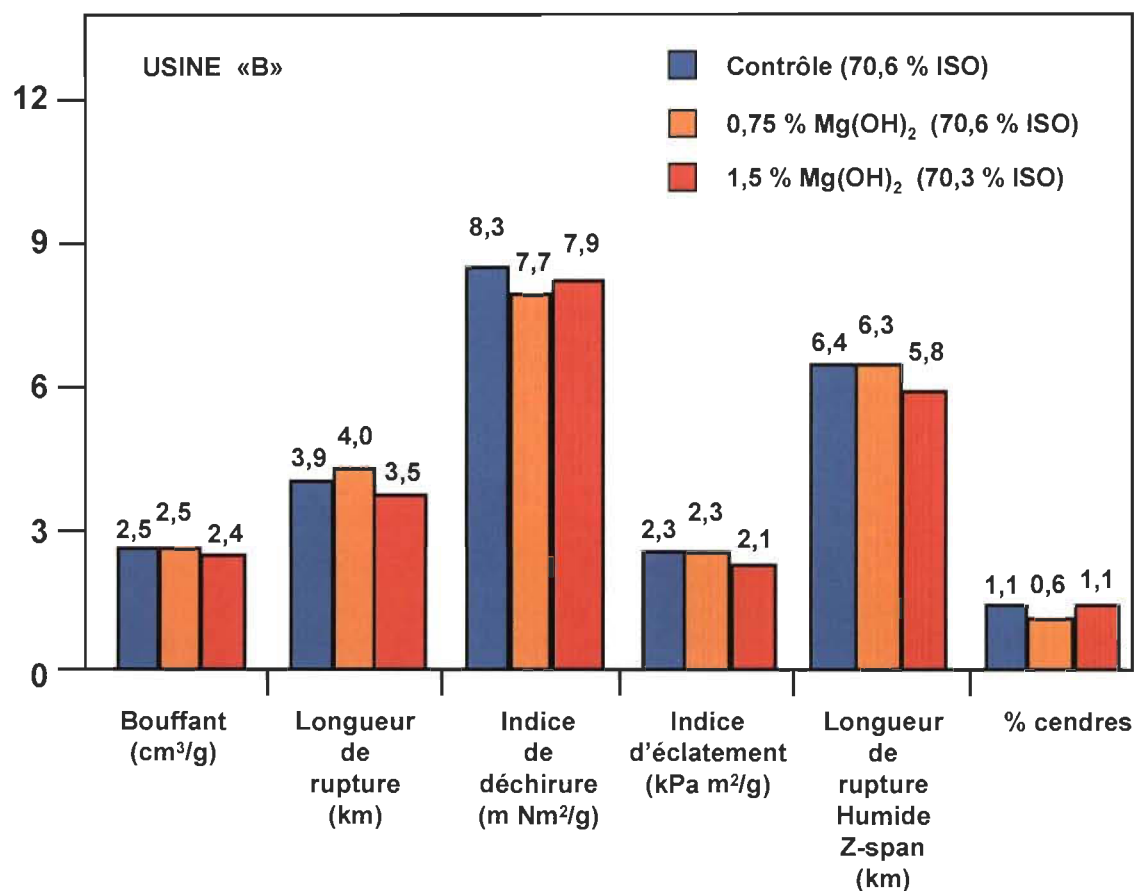


Figure 2.14 Propriétés physiques sur feuille

Comparaison des énergies spécifiques

Le gonflement des fibres et la perte des liaisons de la lignine lorsqu'en présence d'une source alcaline avant et/ou pendant le raffinage a un impact significatif sur l'énergie spécifique et par le fait même, sur la consommation énergétique [50]. La littérature [5] fait mention qu'en utilisant l'hydroxyde de magnésium, on note une baisse marquée de l'énergie spécifique de l'ordre de 100 à 150 kW-hr/MT, si on la compare à un traitement hydroxyde de sodium et silicate dans les mêmes conditions d'additions.

Impact sur les dépôts

Les dépôts comme l'oxalate de calcium sont complètement inexistants en utilisant l'hydroxyde de magnésium dans le raffineur [51], cela permet donc l'élimination d'ajout d'inhibiteur de dépôt de calcium. Les impacts positifs de l'élimination des dépôts d'oxalate sont la durée de vie des plaques et l'efficacité de l'expulsion de la vapeur par les canaux des plaques de raffineurs. Tous dépôts d'oxalate de calcium empêcheraient l'expulsion de la vapeur et entraîneraient une vibration, voire une pulsation et un dysfonctionnement du raffineur. La formation d'oxalate lors de l'introduction de NaOH et du peroxyde d'hydrogène est bien décrite dans la littérature, la quantité d'oxalate formé est en fonction de la consommation de peroxyde [51].

Limitations de l'utilisation de l'hydroxyde de magnésium

La cinétique de réaction du blanchiment demande plusieurs minutes afin d'atteindre son plein potentiel. Que ce soit avec le peroxyde d'hydrogène ou l'hydrosulfite de sodium, le temps de rétention est sans nul doute la limitation rencontrée dans nos travaux.

D'autres avantages possibles

Tel que mentionné dans la littérature [5], l'injection de la liqueur de blanchiment offre à plusieurs niveaux des avantages indéniables. L'expérience dans certaines usines a démontré que l'utilisation de l'hydroxyde de magnésium avec du peroxyde d'hydrogène injecté dans le raffineur a été plus efficace qu'un blanchiment conventionnel dans une tour de blanchiment à haute consistance. De plus, l'énergie consommée par tonne de pâte exprimée en kWh/t est réduite de façon significative, de l'ordre de 100-200 kWh/t. Du point de vue des forces physiques, on dénote une augmentation pouvant atteindre 10% [52,53]. En ce qui concerne la blancheur, on peut s'attendre à un gain de blancheur plus élevé pour un même dosage de peroxyde.

L'avantage de l'utilisation de l'hydroxyde de magnésium est aussi non négligeable et elle est très bien documentée, Ni et ses associés de l'Université du Nouveau-Brunswick relate les bienfaits du $Mg(OH)_2$ dans plusieurs de leurs publications [54,55].

Plusieurs effets notables sur la demande cationique sont aussi mentionnés [56]. La baisse de demande cationique amènera des économies substantielles dans toutes les usines utilisant des coagulants comme agents de rétention. D'autres effets appréciables et bénéfiques sont remarqués sur les effluents, dont la baisse notable de la demande biologique en oxygène [57], laquelle est due à la dissolution de moins d'hémicellulose et de l'oxydation de la lignine. La formation réduite de la quantité de matières colloïdales est principalement due au phénomène d'adsorption de magnésium bivalent [56].

2.9 Blancheur, Couleur

La mesure de blancheur et de couleur du papier dans l'industrie canadienne a recours à certains appareils tels que l'Elrepho (Carl Zeiss) et le Technibrite qui sont les plus courants pour la mesure en contrôle de la qualité. La blancheur ISO est mesurée à partir de la quantité de lumière réfléchie à une longueur d'onde de 457 nanomètres (nm). La figure 2.15 [6] démontre bien la façon dont la blancheur ISO est mesurée.

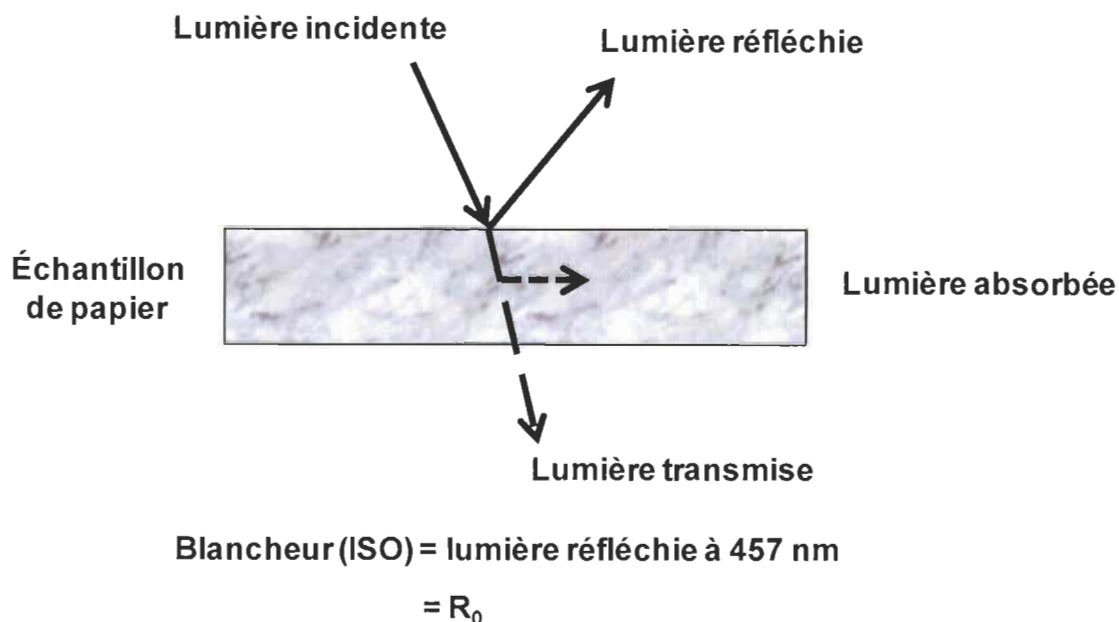


Figure 2.15 Mesure de la blancheur ISO des papiers

La lecture de couleur est faite à partir du système L^* , a^* , b^* , référence au système de mesure standard CIE. La figure 2.16 [58] montre les trois courbes spectrales normales pour différentes longueurs d'ondes.

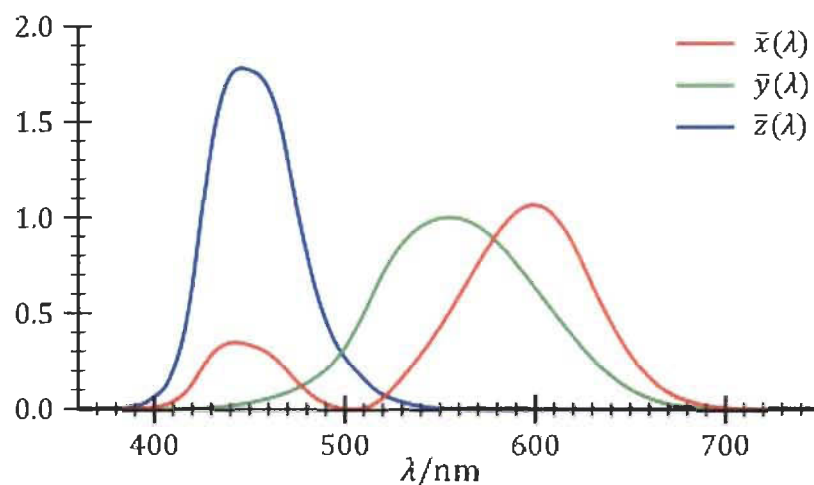


Figure 2.16 Valeurs spectrales normales en fonction des longueurs d'ondes

Par la suite, il nous sera possible, à l'aide des courbes spectrales, de déterminer les coordonnées de couleurs L^* , a^* et b^* . Le L^* représente la luminosité, a^* , la valeur qui décrit la variation du vert au rouge, b^* décrit la variation du jaune au bleu. La figure 2.17 représente la signification des coordonnées de couleur.

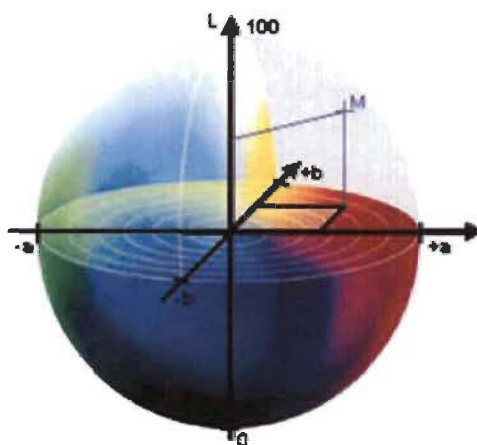


Figure 2.17 Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^*

Chapitre 3 - Matériels et méthodes

La majeure partie des étapes et des expérimentations ont lieu dans le raffineur. La pâte produite est composée de sapin baumier/épinette noire de l'usine Kruger de Trois-Rivières. Les expérimentations ont été effectuées sur les deux stades de raffinage, primaire et secondaire, ainsi qu'une partie en laboratoire pour simuler les différentes interactions des eaux de procédés. Les niveaux de blancheur initiaux sont relativement stables, ils se situent entre 56 et 57 % ISO. Lors de l'échantillonnage, des méthodes expérimentales ont été adaptées afin de, préserver l'efficacité du blanchiment (température constante et prévenir l'oxydation des agents de blanchiment) et d'obtenir des conditions de comparaison des résultats relativement stables.

3.1 Prétraitement des copeaux

Avant le raffinage primaire, les copeaux sont prétraités à l'eau chaude afin d'y enlever toutes les particules de sable et obtenir un bon conditionnement avant raffinage; la figure 3,1 présente un système le lavage de copeaux conventionnel. Les copeaux passent à travers les étuveurs. Nous avons maintenu la température de ceux-ci constante à 70° Celsius.

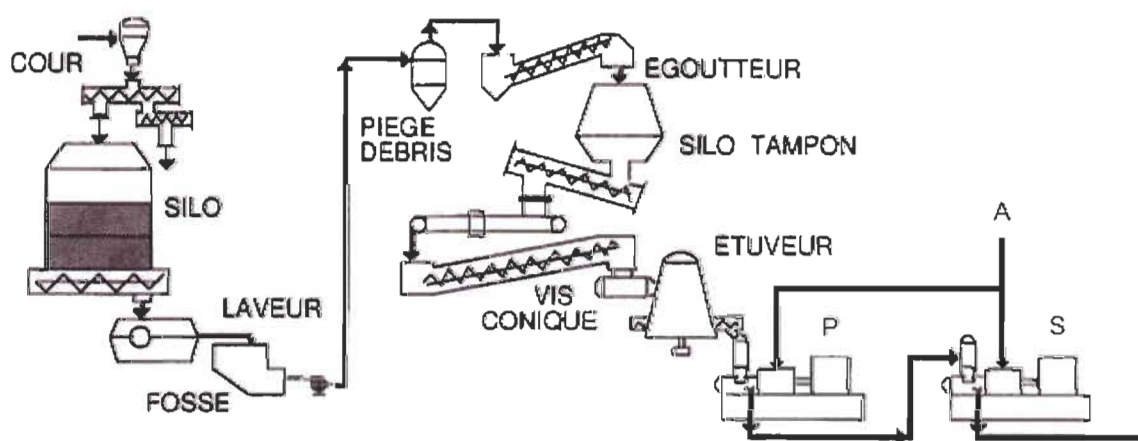


Figure 3.1 Système de lavage de copeaux

3.2 Blanchiment en un stade au raffineur

La liqueur de blanchiment utilisée sera injectée dans la vis à ruban du raffineur secondaire de la ligne 5. Les mesures de gain de blancheur seront effectués par la suite en suivant les procédures normalisées CPPA ou TAPPI. La figure 3.2 représente un schéma sommaire d'une ligne conventionnelle de PTM.

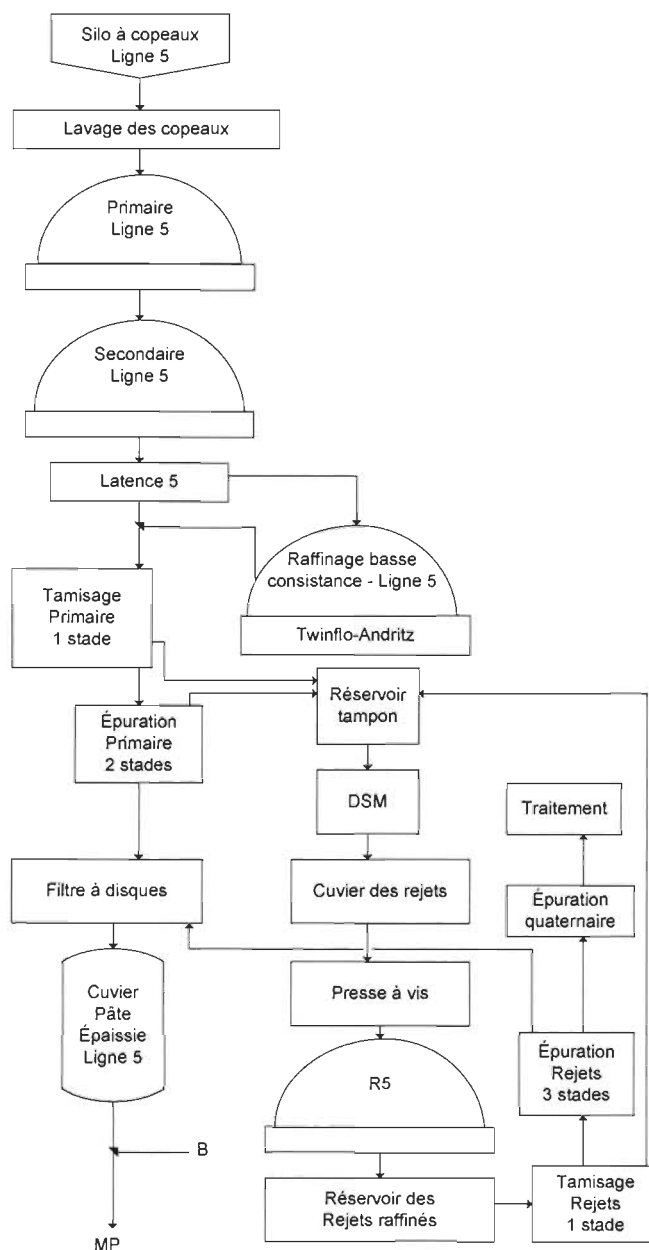


Figure 3.2 Schéma d'un procédé thermomécanique conventionnel

Il est bon de mentionner ici que les points d'injection A et B représentent respectivement l'injection au raffineur en A et l'injection au cuvier de pâte épaissie. De façon standard, l'hydrosulfite de sodium est utilisé au point d'injection B. On obtient des niveaux de blancheurs entre 58 et 61 ISO pour des taux d'addition de 4 à 10 kg/ton.

3.3 Liqueur de blanchiment utilisée

Les liqueurs de blanchiment de base utilisées sont énumérées au tableau 3.1 et proviennent de résultats de laboratoire et des recommandations des fournisseurs de peroxyde. On y remarque l'étendue des dosages qui seront utilisés dans l'étude. Elles sont composées de peroxyde d'hydrogène, d'hydroxyde de magnésium, d'hydroxyde de sodium et DTPA. Après contact avec la pâte dans le raffineur, cette pâte est récupérée dans des récipients de type thermos afin de préserver les propriétés et de continuer la réaction de blanchiment.

Tableau 3.1 Recette de liqueur de blanchiment

Produit	Composition de la liqueur n° 1 (%)	Composition de la liqueur n° 2 (%)	Composition de la liqueur n° 3 (%)	Composition de la liqueur n° 4 (%)
NaOH		0,25 à 2,0	0,25 à 2,0	0,25 à 2,0
Mg(OH) ₂	1,2	1,2		1,1 à 1,5
DTPA	0,4	0,4	0,4	0,4
H ₂ O ₂	3 à 6	3 à 6	3 à 6	3 à 6

3.4 Points d'injection dans le procédé

Le point d'injection pour les solutions de blanchiment possédant du peroxyde qui ont été utilisées s'effectue dans la vis à ruban près du raffineur secondaire; l'expression «*dans l'œil du raffineur*» est souvent utilisée mais représente l'injection dans la vis à ruban.

L'injection d'hydrosulfite de sodium dans la vis à ruban et dans la ligne de dilution à l'eau fraîche ou eau blanche et ce, au raffineur secondaire et primaire, donc deux façons ou deux points d'injection. L'injection dans la ligne de dilution du raffineur secondaire est située un peu plus en aval du raffineur. Une multitude d'autres points d'addition de l'hydrosulfite sont aussi disponibles en amont. La figure 3.3 représente un schéma d'une ligne conventionnelle d'une usine de pâte thermomécanique. Il est utile pour la bonne compréhension tout au long de l'expérimentation comme schéma de référence.

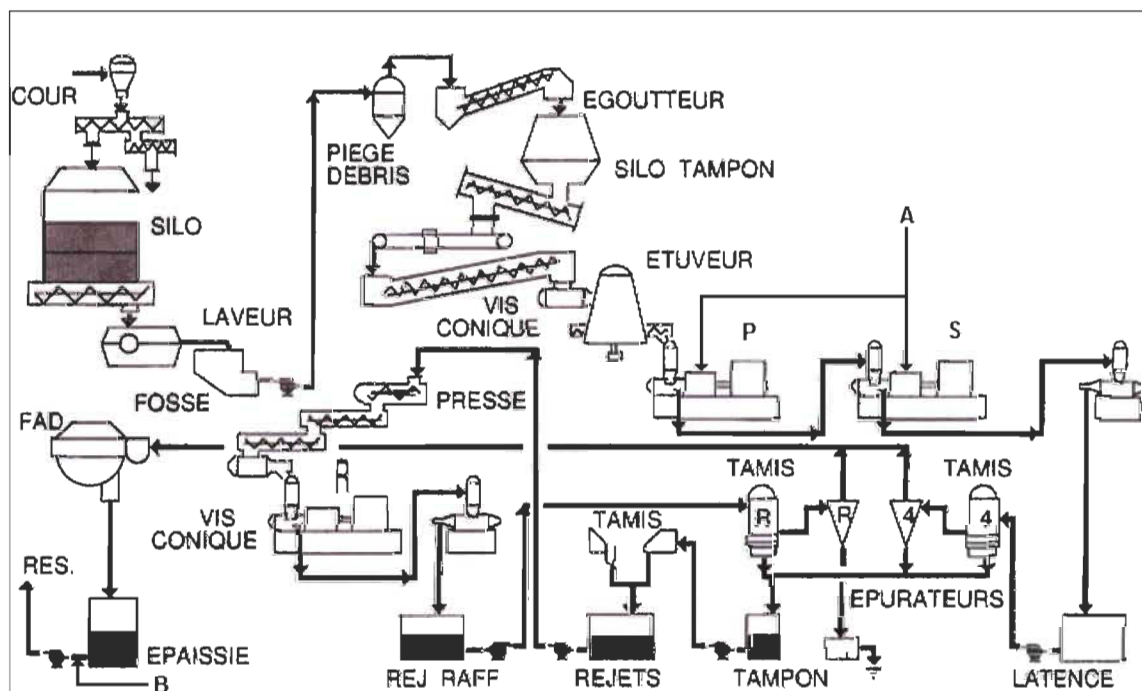


Figure 3.3 Schémas complet d'une ligne conventionnelle PTM

3.5 Fabrication et prises des échantillons

La façon de prendre l'échantillon de pâte doit se faire très rapidement par le prélèvement d'une carotte de pâte au déchargeur de la ligne de raffinage situé entre le raffineur secondaire et le cuvier de latence. La consistance de la pâte varie généralement entre 35 et 45% et la carotte de pâte pèse approximativement 500 grammes. Par la suite, l'échantillon est placé dans un thermos hermétique, dans le but de permettre à la réaction de blanchiment de se poursuivre le temps voulu.

Afin d'arrêter la réaction, l'échantillon de pâte est versé dans un récipient contenant 4 litres d'eau et ensuite, on y ajoute 4,2 grammes de métabisulfite de sodium pour chaque pourcent de peroxyde. C'est la méthode que nous avons suivie pour arrêter de façon efficace la réaction. Par la suite, nous effectuons une série de feuilles et nous effectuons les tests physiques et optiques appropriées.

Détermination de la charge alcaline optimale

La figure 3.4 [59] représente la courbe de détermination du pourcentage d'hydroxyde de sodium nécessaire pour obtenir la charge alcaline optimale; elle représente le gain maximum de blancheur obtenu sur deux procédés différents, la pâte chimico-thermomécanique et la pâte mécanique de meules. La consistance du mélange étant de 15% et la charge de peroxyde d'hydrogène est de 40 kg/tonne. On peut voir à la figure 3.4, les conditions les plus proches de notre procédé existant. Du côté gauche de la courbe, on n'a pas activé suffisamment le peroxyde et la blancheur obtenue est en dessous de la blancheur optimale. La réaction d'activation est la suivante:



Du côté droit de la courbe, on a trop activé le peroxyde et on a produit du noircissement alcalin et la blancheur obtenue est en dessous de la blancheur optimale. La réaction de décomposition est la suivante:

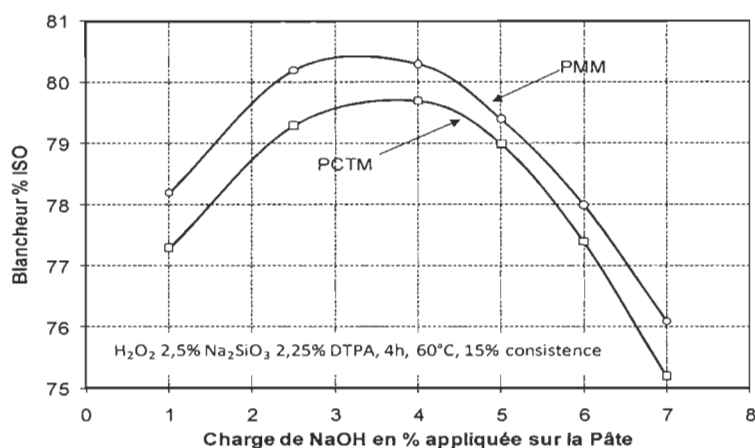


Figure 3.4 Effet du NaOH sur la blancheur d'une pâte de meule et PCTM.

Afin de déterminer la charge optimale alcali-peroxyde, nous avons dû faire des essais en laboratoire qui consistaient à introduire différentes charges d'hydroxyde de sodium et une charge fixe de peroxyde d'hydrogène. La charge employée de peroxyde a été fixée arbitrairement à 40 kg/tonne et ce, à notre système de blanchiment conventionnel. La consistance était de 14% et notre système est limité par la pompe de mélange. Les résultats de blancheur de la pâte sont ainsi produits à chaque niveau de charge alcaline différente et la détermination de la charge optimale est la résultante de la plus haute blancheur. Les figures 3.5 et 3.6 démontrent qu'une charge avoisinant le 2,5% d'hydroxyde de sodium semble idéale. Le point de départ des essais en usine seront donc basés sur cette valeur. Le calcul du ratio alcali peroxyde suit l'équation suivante :

$$\% \text{NaOH} + 0,115 * \% \text{Silicate} + 2 * \% \text{Mg}(\text{OH})_2 / \% \text{H}_2\text{O}_2 \quad \text{éq. 23}$$

Le calcul du rapport alcali peroxyde pour le plus haut gain de blancheur nous situe aux alentours de 0,74. Dans la figure 3.5, on y retrouve les trois essais effectués en usine à la tour de blanchiment sur trois périodes différentes. La charge de peroxyde d'hydrogène a été maintenue pour cet essai préliminaire à 4% et le silicate de sodium a pour sa part été maintenu à 4% aussi. Nous avons fait varier le pourcentage d'hydroxyde de sodium entre 2,30% et 2,8%.

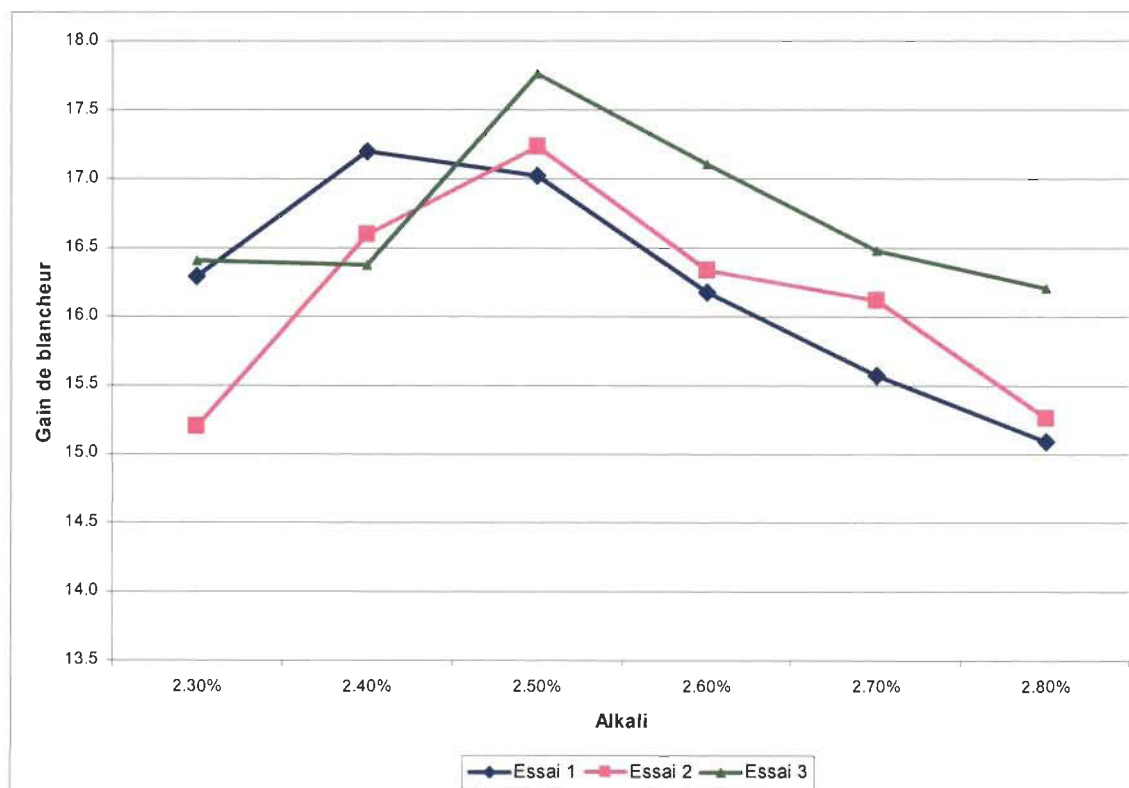


Figure 3.5 Gain de blancheur en fonction de la charge d'alcali

La figure 3.6, représente la courbe polynomiale, combinant les résultats des trois essais. On peut y remarquer les mêmes constatations que la figure 3.5, soit que la charge optimum pour un gain de blancheur maximum est de 2,5% NaOH.

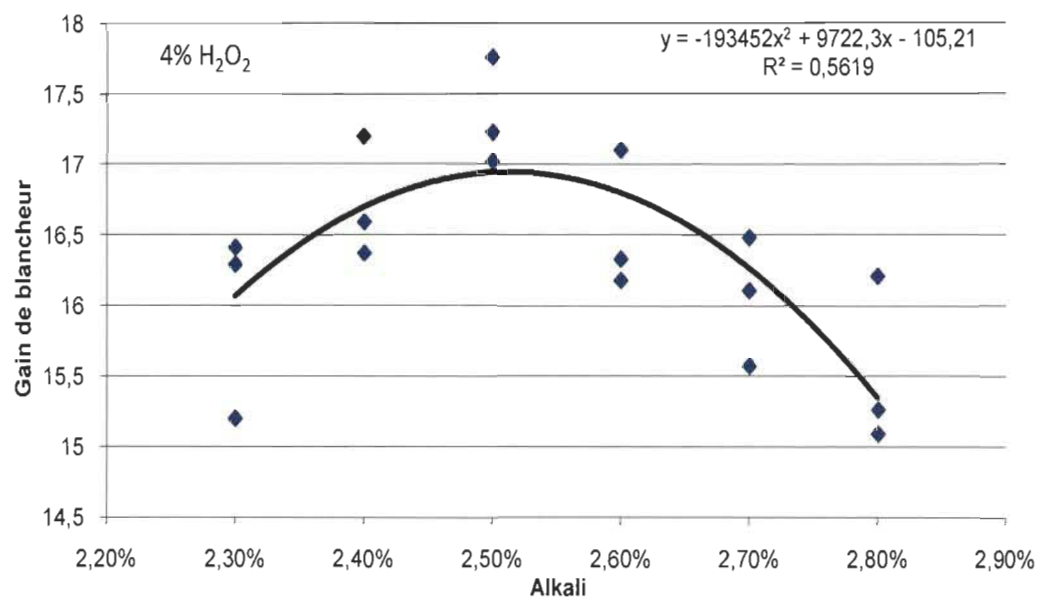


Figure 3.6 Compilation statistique du rapport alkali pour les trois essais

Chapitre 4 - Résultats

Le niveau de blancheur présentement requis pour les supports de communication tel que le papier journal est à la hausse depuis plusieurs années et la demande est en constante progression. Cette demande force l'industrie à se renouveler sans cesse dans sa méthode actuelle de blanchiment et dans l'efficacité des procédés de blanchiment existants. La discussion entourant la présentation des résultats des études industrielles présentées ci-dessous est le résultat de plusieurs années d'essais. La première phase de l'étude consiste à présenter les résultats du blanchiment conventionnel tel qu'utilisé présentement dans le procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène à moyenne consistance (11 %). Le système industriel est limité à un taux de production de 180 tonnes/jour et produit une pâte ayant une blancheur de 70-72 % ISO, composée essentiellement d'épinette noire et de sapin baumier.

4.1 Blanchiment conventionnel à consistance moyenne

Afin de déterminer la solution de blanchiment optimum, des essais préliminaires en laboratoire ont été réalisés et nous pouvons voir sur la figure 4.1 que le gain obtenu de blancheur est d'environ 12 points avec l'utilisation de 3% de peroxyde d'hydrogène et de 1,1% d'hydroxyde de magnésium. Le silicate de sodium a été retiré de la recette et l'agent séquestrant a été maintenu à 6 kg/tonne dans la recette de liqueur de blanchiment. Les charges de peroxyde d'hydrogène ont varié de 25 kg/tonne à 35 kg/tonne pour des gains pouvant aller jusqu'à 12,6 % ISO. La consistance a été maintenue à 11,5 % de façon à représenter les conditions d'opérations en usine. Par la suite, nous avons fait varier la charge en hydroxyde de magnésium de 7 à 11 kg/tonne pour des charges de H_2O_2 constante. Le pH final a été maintenu aux alentours de 6,8 et le peroxyde résiduel s'est maintenu à 50%.

Tableau 4.1 Résultats étude blanchiment en laboratoire

Conditions de Blanchiment	Initiale	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
H ₂ O ₂ (%)		2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Mg(OH) ₂ (%)		0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10
Alcali total/H ₂ O ₂		0,38	0,44	0,49	0,55	0,60	0,32	0,37	0,41	0,46	0,50	0,27	0,31	0,35	0,39	0,43
Température (oC)		80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Consistance (%)		11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Temps de rétention (min):		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
Résultats																
pH initial	5,8	7,5	8	8,4	8,5	8,6	8,2	8,4	8,5	8,5	8,6	8,2	8,4	8,5	8,5	8,5
pH final		6,7	6,8	7	7	7,2	6,5	6,6	6,6	6,8	7	6,5	6,5	6,5	6,8	6,9
H ₂ O ₂ résiduel (%):		58,6	55,1	47,9	42,8	37,2	63,3	57,3	53,3	46,9	40,6	64,7	60,3	55,4	48,6	43,5
Blancheur - ISO (%) - toile	58,2	67,5	67,8	68,2	68,3	68,3	68,6	69,0	69,6	69,8	70,0	69,2	70,0	70,6	70,4	70,8
Blancheur - ISO (%) - Feutre	58,2	68,7	68,9	69,1	69,4	69,4	69,2	69,9	70,2	70,5	70,6	70,0	70,6	71,2	71,2	71,4
Opacité - ISO (%)	96,2	91,4	91,7	91,3	90,4	90,8	90,7	90,3	90	89,6	89,4	90,7	90,1	89,5	88,9	88,9
L*	88,3	93,2	93,3	93,4	93,5	93,5	93,6	93,7	93,9	94,1	94,1	93,8	94,1	94,3	94,3	94,4
a*	0,23	-2,03	-2,10	-2,16	-2,18	-2,38	-2,13	-2,19	-2,34	-2,48	-2,51	-2,18	-2,38	-2,50	-2,55	-2,58
b*	14,5	13,5	13,4	13,2	13,3	13,4	13,2	13,1	13,1	13,1	13,0	13,1	13,0	12,9	12,9	12,8
Coefficient de diffusion (m ² /kg)	67,2	65,3	66,3	65,3	65,1	65	64,6	64,4	64,8	64,6	64,7	65,5	65,9	65,4	65	64,6
Coefficient d'absorption (m ² /kg)	3,34	1,17	1,16	0,98	1,04	1,01	1,01	0,84	0,85	0,85	0,87	1,01	0,84	0,86	0,70	0,69
Coefficient de diffusion (m ² /kg)(filtre #8)	69,6	72,7	72,9	71	67,8	70,3	65,5	67	67,5	65,9	66,3	66	67,6	66,2	66,5	66,3
Coefficient d'absorption (m ² /kg)(filtre #8)	10,5	5,69	5,57	5,25	4,98	5,16	4,72	4,66	4,48	4,29	4,27	4,53	4,34	4,07	4,13	4,00

De ces résultats d'essais préliminaires en laboratoire, nous avons déterminé que les conditions optimales que nous allons appliquer en essai usine en fonction des gains et coûts, seraient 3% de peroxyde et 1,1% d'hydroxyde de magnésium.

Essai à l'échelle industrielle

La période évaluée durant l'essai a été de quatre semaines. Le tableau 4.2 représente les différentes conditions d'opérations utilisées. Le mélange d'hydroxyde de sodium en combinaison avec le peroxyde d'hydrogène agira comme témoin avant et après l'essai.

Tableau 4.2 Conditions d'opérations de la tour de blanchiment durant l'essai

	Liqueur (%)			
Date	Peroxyde	NaOH	Mg(OH) ₂	Gain Bl.
18 sept	2,8	2,08	0	14,1
22 sept	2,8	2,08	0	11,7
26 sept	3,0	0	1,10	10,1
29 sept	3,0	0	1,22	11,7
30 sept	3,0	0	1,22	10,8
2 oct	3	0	1,22	12,5
2 oct	3	0	1,22	12,1
3 oct	3	0	1,22	10,9
4 oct	4	0	1,5	12,1
6 oct	4	2,6	0	15,6
10 oct	2,8	2,08	0	12,0
11 oct	2,8	2,08	0	14,8
12 oct	2,8	2,08	0	13,7
13 oct	2,8	2,08	0	13,2

L'effet de l'augmentation de la charge de peroxyde d'hydrogène à 40 kg/tonne ou 4% nous a permis d'atteindre le plus haut gain de blancheur de l'essai et ce, durant la période de retour, soit 15,6 ISO. Le gain maximum obtenu avec l'utilisation d'hydroxyde de magnésium a été de 12,5 ISO. Toutefois, la condition d'évaluation de départ utilisant l'hydroxyde de magnésium nous a donné un gain de 10,1 ISO, comparativement au laboratoire qui nous a montré un gain de 11,6 et 12,3 pour une moyenne combinée de 12,0 points. Durant cet essai, nous avons voulu analyser de façon statistique si les gains de

blancheur étaient significatifs à 95% d'intervalle de confiance. La figure 4.1 nous démontre que les deux cercles sont suffisamment éloignés pour affirmer que les deux moyennes sont statistiquement différentes. Ainsi, on observe que le gain de blancheur moyen pour le $Mg(OH)_2$ est d'environ $1,9 \pm 1,15$ point de moins que le NaOH.

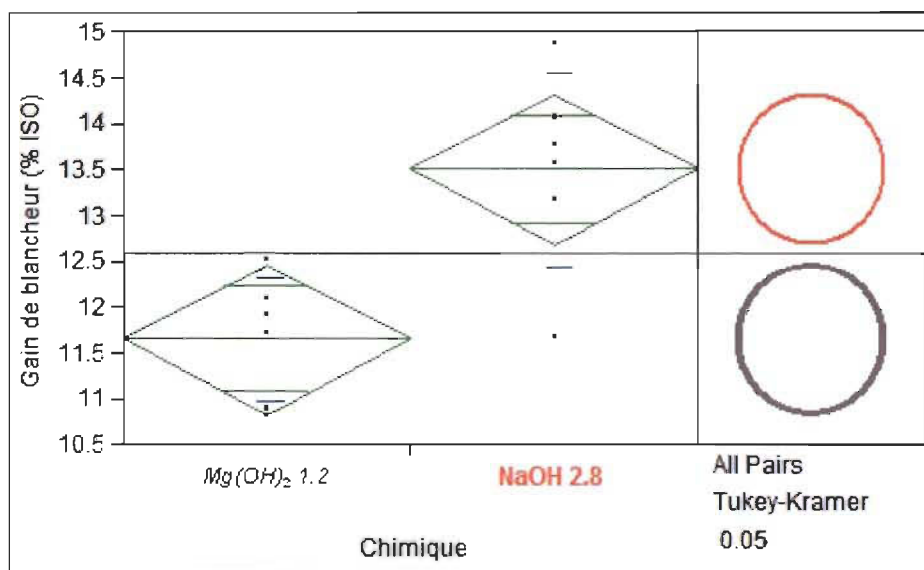


Figure 4.1 Comparaison statistique des moyennes de gain de blancheur pour la durée de l'essai

Le tableau 4.3 indique les moyennes des gains de blancheur ainsi que le peroxyde résiduel à la sortie de la tour de blanchiment.

Tableau 4.3 Gain de blancheur et peroxyde résiduel pour les deux sources alcalines

	Charge	Gain de blancheur	Peroxyde résiduel
NaOH	2,08%	$13,5 \pm 1,1$	16,7 %
Mg(OH)₂	1,22 %	$11,6 \pm 0,7$	44,4 %

La limite de blanchiment qu'il est possible d'atteindre ici est déterminée par la quantité de H_2O_2 et de $NaOH$ ajoutée. Cependant, les réponses de ce procédé sont très peu compétitives dues à la consistance faible. Il est cependant possible d'atteindre des blancheurs élevées avec un procédé de blanchiment à haute consistance (30%) mais cette approche ne peut être considérée à cause du coût prohibitif en capitalisation dû à l'obligation de l'ajout d'une tour de blanchiment. Toutefois, le blanchiment dans les raffineurs nous offre ces conditions de blanchiment sans ajout d'équipements. La suite des essais industriels se feront donc dans les raffineurs.

4.2 Essai 1, H_2O_2 et $Mg(OH)_2$

Les premiers essais de blanchiment au peroxyde dans un raffineur consistaient à introduire une liqueur de blanchiment composée de H_2O_2 et de $Mg(OH)_2$. Suite à la simulation d'un temps de rétention de 10 minutes, on a obtenu des gains de blancheur importants avec un dosage minimal de 3% de H_2O_2 et de 1,2% de $Mg(OH)_2$. Des gains de blancheur maximale atteignant 20 points ont été enregistrés à la ligne de soufflage avec 50 kg/tonne de peroxyde pour un temps de rétention de 60 minutes en laboratoire.

Pour l'essai de blanchiment hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ et peroxyde au raffineur secondaire, la charge alcaline a été maintenue fixe, suivant les résultats des essais en laboratoire et résultats de blancheur optimum en fonction du ratio alcali peroxyde. Cela est peu orthodoxe mais la configuration du procédé nous oblige à avoir un pré-mélange des composantes alcalines et par la suite, l'injection du peroxyde s'effectue au dernier moment pour éviter toute dégradation inutile. Le tableau 4.4 indique les conditions de blanchiment au raffineur secondaire.

Tableau 4.4 Liqueur de blanchiment utilisée dans le raffineur secondaire

Condition	Liqueur (%)			Temps Rétention
	Peroxyde	DTPA	Mg(OH) ₂	
1	1,0	0,6	1,2	**
2	3,0	0,6	1,2	**
3	5,0	0,6	1,2	**

** Les différents temps de rétention qui seront évalués : 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 et 120 minutes. La pâte, ainsi récupérée lors de la prise d'échantillons à la ligne de soufflage, sera déposée le plus rapidement possible dans un thermos. Par la suite, la pâte sera neutralisée aux différents temps de rétentions déterminées et une série de feuilles seront produites sur formette.

Au niveau des propriétés physiques, aucune différence majeure n'est observée entre la pâte blanchie à l'hydrosulfite à raison d'un taux d'addition de 10 kg/tonne et ce, de façon conventionnelle et la pâte blanchie au raffineur avec la solution de blanchiment à 5% (Condition 3 du tableau 4.4) de peroxyde, le tout échantillonné au cuvier de pâte épaissie de la ligne 5. Les résultats sont résumés au tableau 4.5 suivant.

Tableau 4.5 Résultats des propriétés physiques, comparaison blanchie à l'hydrosulfite et blanchie au peroxyde

	10 kg/tm Peroxyde	5% Peroxyde
R457	61,5	62,5
L*	89,66	90,51
a*	-1,09	-1,11
b*	12,76	13,29
Opacité (ISO)	95,63	93,96
Grammage	60,96	59,18
Bouffant	2,41	2,34
Éclatement	2,72	2,51
Rupture	5162	4957
Déchirure	8,09	8,86
Demande cationique	1158	398
Conductivité	1554	959
pH	5,1	4,07
Indice d'égouttage	106	132

Par contre, la demande cationique et la conductivité sont étrangement à un niveau très bas comme jamais observé auparavant. Ce phénomène a été mentionné dans la littérature [56].

Selon la figure 4,2 suivante, on observe qu'un dosage de 1% est insuffisant pour obtenir un gain de blancheur pouvant compenser le noircissement alcalin. Cependant, les dosages de peroxyde à 30 et 50 kg/tonne démontrent des gains de blancheur appréciables avec un temps de rétention de 10 minutes, le gain allant jusqu'à 12 points à 3% et près de 20 points avec une charge de 5%. De plus, deux essais ont été effectués avec la même charge de peroxyde, les gains de blancheur diffèrent de beaucoup car la blancheur ini-

tiale dans le deuxième essai était de loin supérieur au premier, de l'ordre de 10 points, d'où le gain plus faible avec une blancheur de départ plus haute.

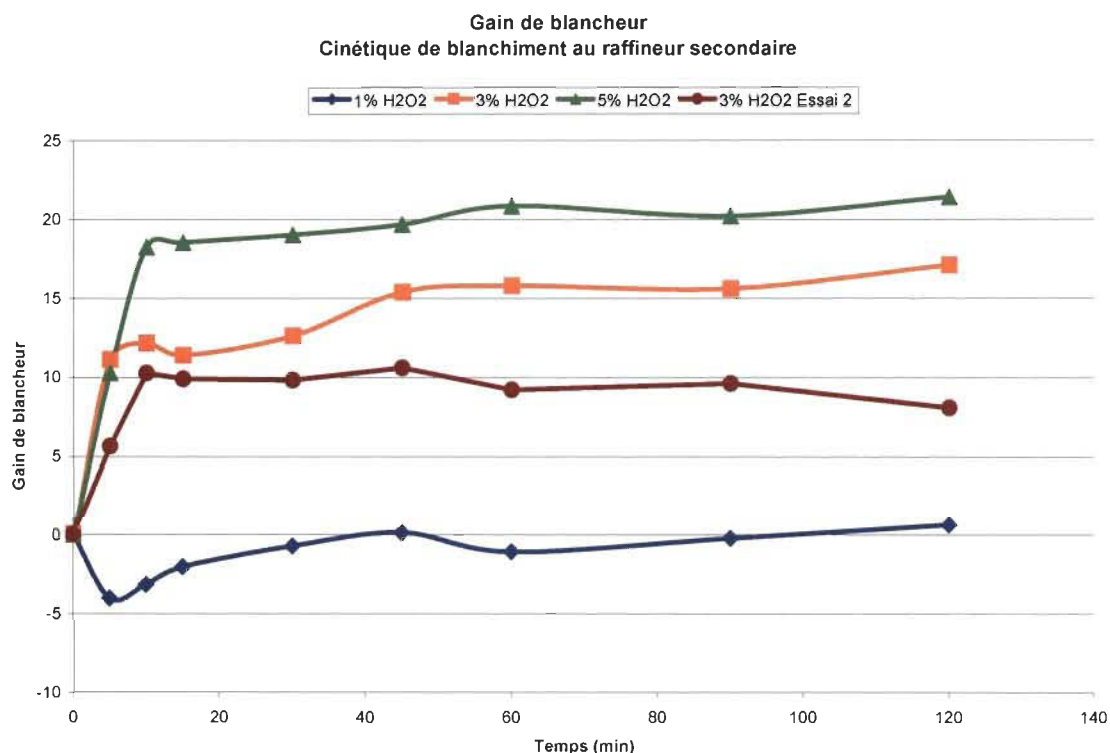


Figure 4.2 Gain de blancheur versus le temps de rétention aux différentes charges de peroxyde

Toutefois, les gains de blancheur sont d'autant plus considérables que le temps de rétention est long, des dosages de 3 et 5% permettent d'obtenir respectivement des gains de 21 et 25 points pour un temps de rétention de 60 minutes.

Les résultats obtenus à ce stade sont intéressants mais un temps de rétention de l'ordre de 60 minutes requiert un investissement important en capital. Il est primordial d'accélérer la réaction et c'est dans cette optique que la prochaine série d'essais sera composée d'hydroxyde de sodium.

De plus, afin d'augmenter le gain de blancheur, il est recommandé d'effectuer l'échantillonnage à la chute du déchargeur du raffineur secondaire plutôt qu'à la ligne de soufflage. Ce point permet d'allonger le temps de rétention en milieu pressurisé et éga-

lement permet une décompression moins agressive, ce qui favorise une réaction plus rapide et permet de réduire le temps de contact à l'air du peroxyde dans la pâte. De plus, une courbe résiduelle en fonction du temps de rétention devra être tracée. Le prochain essai a un dosage de 3% de peroxyde afin de s'assurer de la consommation efficace du peroxyde.

4.3 Blanchiment en présence de NaOH

Le tableau 4.6 représente les conditions de blanchiment utilisées avec différents dosages d'hydroxyde de sodium et la charge de peroxyde sera maintenue à 30 kg/tonne comme discuté précédemment.

Tableau 4.6 Condition du plan d'essai pour blanchiment avec hydroxyde de sodium

Condition	Liqueur (%)			NaOH (kg/tonne)
	Peroxyde	DTPA	Mg(OH) ₂	
1	3,0	0,4	1,2	0
2	3,0	0,4	1,2	2,5
3	3,0	0,4	1,2	5,0

La figure 4.3 montre qu'en additionnant 0,25 % de NaOH, il est possible d'obtenir une blancheur plus élevée que le maximum observé sans NaOH et ce, au premier temps de rétention mesuré. Ce temps est de 3 minutes. Il est malheureusement impossible de mesurer la blancheur en deçà de ce dernier temps de rétention dû à des contraintes d'échantillonnages. Il serait donc possible d'obtenir une blancheur supérieure avec un temps de rétention plus court. L'ajout de NaOH semble agir ici comme catalyseur et augmente la vitesse de blanchiment de façon significative pour atteindre des niveaux appréciables. A noter ici la différence entre les deux courbes représentant les mêmes charges de peroxyde, simplement du au fait que nous n'avons pas échantillonné le premier essai à 2 minutes.

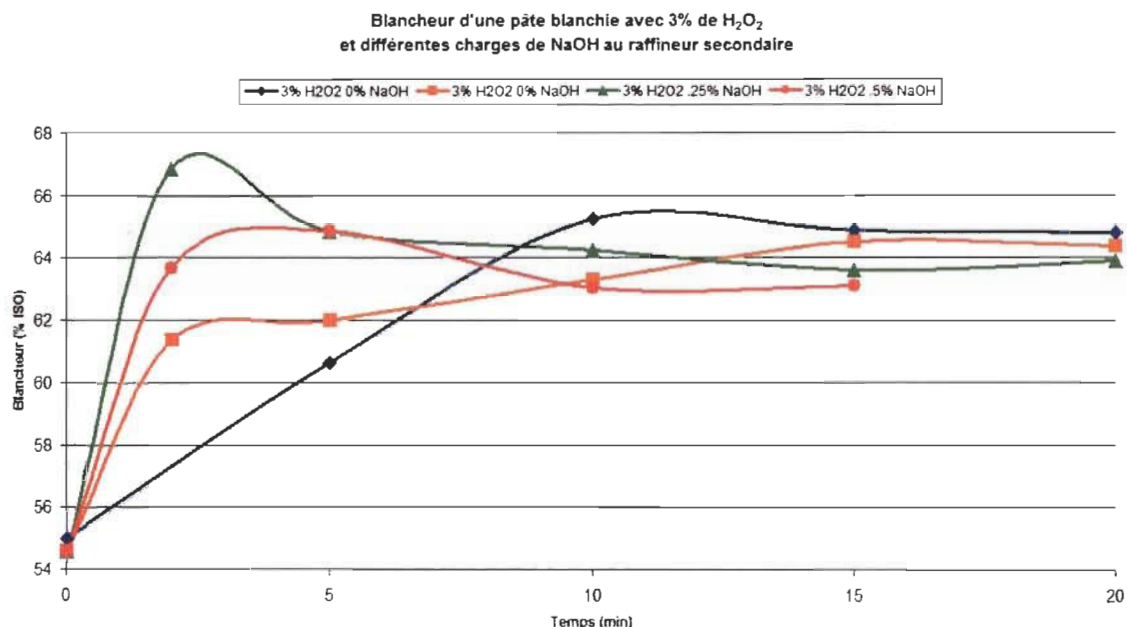


Figure 4.3 Cinétique de blanchiment au raffineur secondaire avec addition de NaOH

Gains de blancheur en fonction de la charge de peroxyde

Le blanchiment à divers dosages de peroxyde a permis d'établir que la blancheur est directement liée au dosage de peroxyde. La figure 4.4 nous montre les gains de blancheur avec des mélanges de liqueur de blanchiment composés de 12 kg/tonne d'hydroxyde de magnésium, 4 kg/tonne de DTPA et des charges allant de 10 à 60 kg/ton. Les mélanges ont été injectés au raffineur secondaire et le temps de rétention a été arbitrairement fixé à 5 minutes. La figure 4.4 démontre qu'il serait donc possible d'obtenir des blancheurs plus élevées en augmentant le dosage puisque la blancheur n'a pas atteint un plafond. La plus haute blancheur est de 71 % avec un dosage de 6 % de peroxyde. Le gain est de 17 points de blancheur ISO en 5 minutes. La charge alcaline a été maintenue à 2,5 kg/tonne dans le raffineur et la pâte a été neutralisée avec du bisulfite à raison de 4,2 grammes par chaque 1% de peroxyde ajouté et ce, dans un thermos, 5 minutes après l'ajout au raffineur.

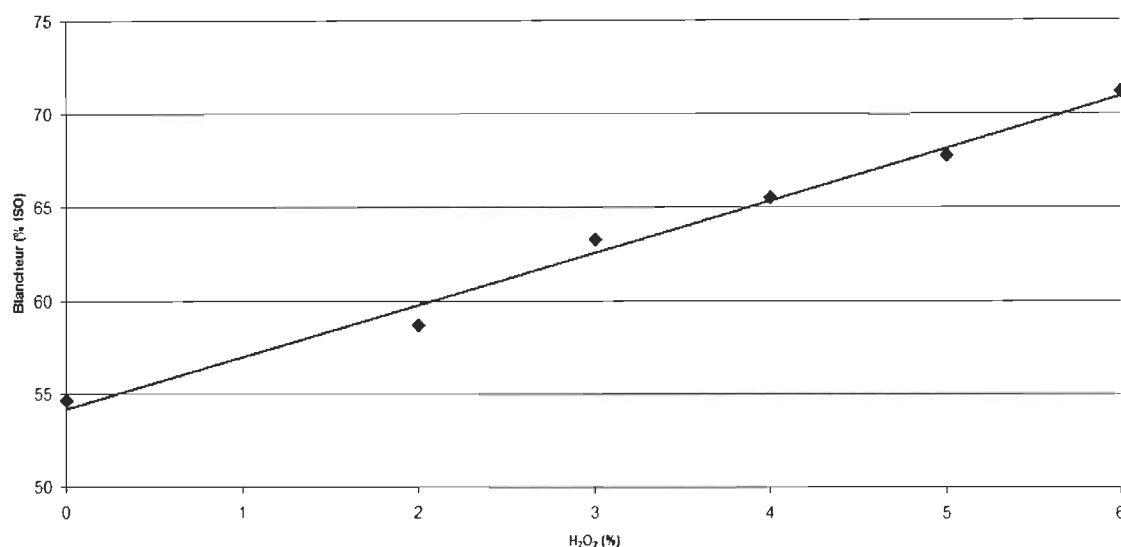


Figure 4.4 Blancheur en fonction de la charge de peroxyde

À ce point de l'étude et afin de connaître la blancheur maximale possible à obtenir versus la cinétique de réaction, une méthode d'échantillonnage devra être développée. De plus, l'impact mesuré sur la machine est très faible, donc des essais en fonction de l'eau de dilution du procédé devront être envisagés.

Aussi, les résultats démontrent que l'efficacité du blanchiment est acceptable dans le raffineur du point de vue des gains, mais l'eau du procédé influence négativement le gain obtenu. Le procédé de blanchiment à moyenne consistance est nettement plus efficace sur le papier final, tout simplement parce que la pâte est traitée différemment et épurée avant d'être remise en contact avec l'eau du procédé. Le système actuel de mise en pâte thermomécanique ne nous permet pas de conserver nos gains de blancheur. Les prochains essais seront centrés sur ses limitations et si nous pouvons, les contourner.

4.4 Comparaison des sources alcalines NaOH versus Mg(OH)₂

Les essais antérieurs ont démontré qu'il est possible de blanchir efficacement de la pâte au raffineur en utilisant du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), de l'hydroxyde de magnésium

($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et de l'hydroxyde de sodium(NaOH). Le présent essai vise à remplacer l'hydroxyde de magnésium par l'hydroxyde de sodium afin de simplifier la liqueur de blanchiment et d'évaluer l'augmentation de la cinétique de blanchiment.

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène à base d'hydroxyde de sodium sera réalisé dans la vis à ruban du raffineur secondaire. La pâte sera soumise à diverses charges en hydroxyde et à divers temps de rétention. Les résultats obtenus par la réalisation du présent essai sont consignés aux figures 4.5 et 4.6 qui suivent. L'utilisation de charge modérée en NaOH , i.e., liqueur de blanchiment contenant 3 % de H_2O_2 et 0,75 % de NaOH , a permis d'obtenir une blancheur finale de 63,2 %. Les essais précédents utilisant une liqueur de blanchiment contenant 3% de H_2O_2 , 1,2 % de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et 0,25 % de NaOH , a permis, quant à elle, l'obtention d'une blancheur finale de 66,8 %. Un gain maximal de blancheur de 9,8 % est donc obtenu avec NaOH comparativement à 12,2 % avec $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

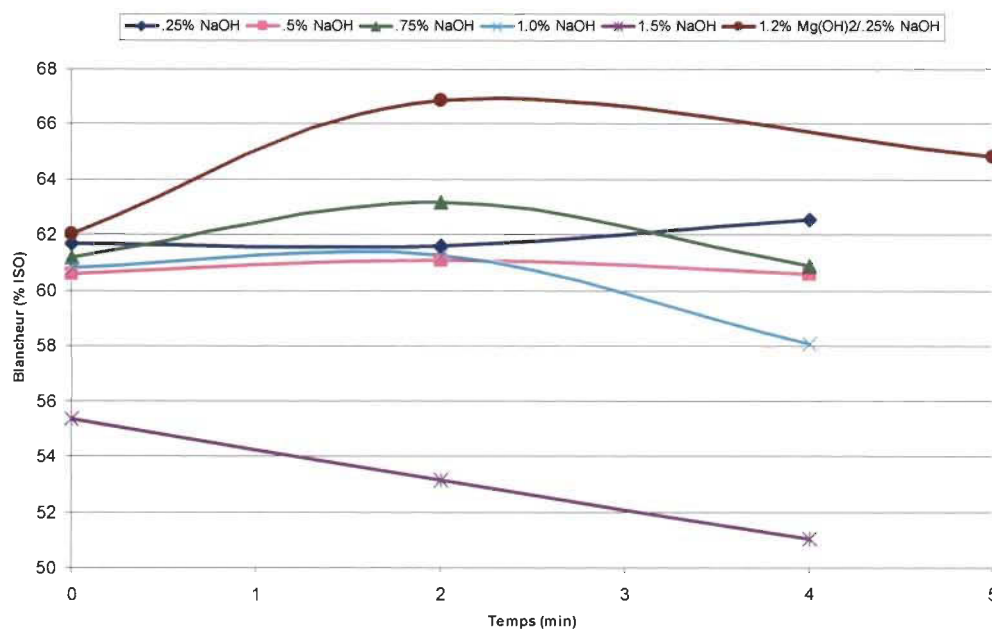


Figure 4.5 Blanchiment avec 3% peroxyde et différent % de NaOH et mélange (1,2 % $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 0,25% NaOH) au raffineur secondaire

Il est bon de noter que la blancheur initiale de la pâte était de 53,7 % pour les essais avec 0,75 % de NaOH et de 54,6 % pour les essais avec $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Un gain maximal de 9,8 % a donc été obtenu avec le NaOH , comparativement à 12,2 % avec $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et des blan-

cheurs finales respectives de 63,2 et 66,8 %. Il semble qu'un alcali de 0,5 % donne les meilleurs résultats au niveau du gain de blancheur.

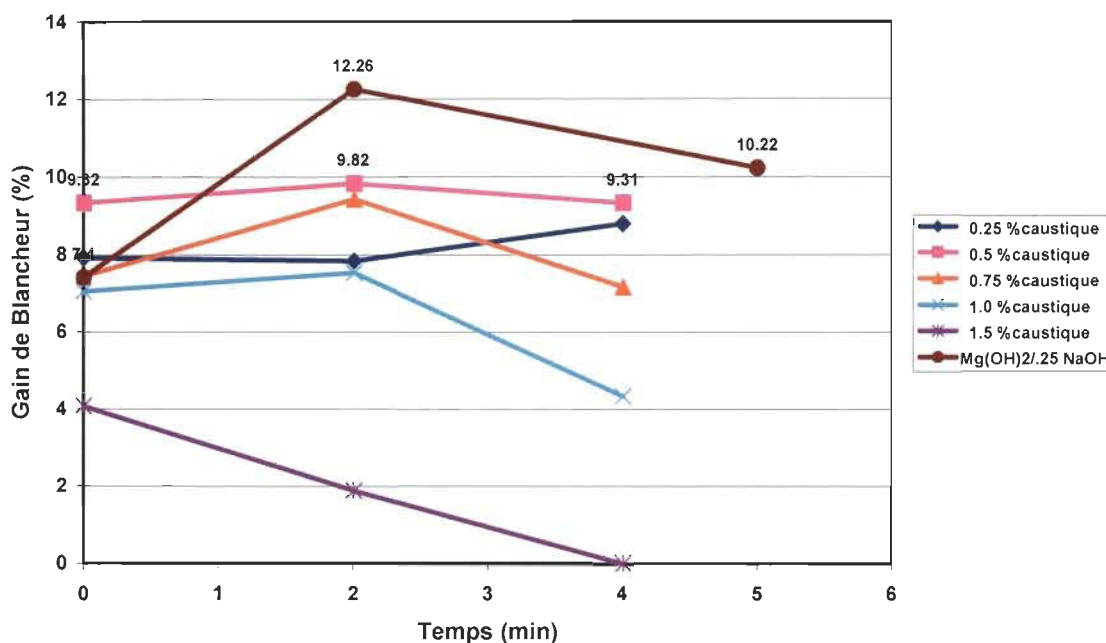


Figure 4.6 Gain de blancheur avec 3% peroxyde et différent % de NaOH et mélange (1,2 % $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - 0,25% NaOH) au raffineur secondaire

La cinétique de réaction de blanchiment nous montre que l'utilisation de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ serait l'option la plus performante pour des temps de rétention équivalents. Le gain de blancheur de 9,8 % obtenu avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) est toutefois intéressant puisqu'il nécessite moins de modifications à la configuration du système de blanchiment existant.

4.5 Combinaison des agents alcalins, ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH) et hydrosulfite dans différents points du procédé

Le procédé actuel de mise en pâte a la particularité d'avoir plusieurs lignes de raffinage séparées qui se jettent dans le même bassin pour alimenter les machines à papier journal. Les résultats suivants portent sur un ensemble de procédés de blanchiment et leurs interactions : le blanchiment au peroxyde dans la vis à ruban du raffineur secondaire combiné au blanchiment à l'hydrosulfite dans l'eau de dilution des raffineurs des autres lignes

de blanchiment. Des charges croissantes en SO_2 seront appliqués jusqu'à la neutralisation totale du peroxyde résiduel afin d'éviter une dégradation de l'hydrosulfite. La combinaison des pâtes blanchies au peroxyde et blanchie à l'hydrosulfite sera par la suite envoyée sur la machine pour la production de papier journal.

Le blanchiment à l'hydrosulfite sous une charge de 7 kg/tonne a permis l'obtention du gain de blancheur de 6,8 points, soit de 56,7 % à la sortie du cuvier de latence à 63,5 % à la sortie du cuvier de pâte épaissie. Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène au raffineur secondaire a permis, quant à lui, d'obtenir un faible gain de blancheur de 2,9 points, soit 59,6 % (Tableaux 4.7 et 4.8).

Un gain de blancheur qualitatif a été observé, mais l'analyse d'un échantillon récolté à la ligne de soufflage du raffineur n'a révélé aucun gain réel ou quantitatif. Le temps de contact liqueur de blanchiment – pâte semble trop court pour obtenir un blanchiment efficace. Un temps minimal de rétention est ainsi requis entre le raffinage et la dilution de la pâte dans le cuvier de latence.

Au cours de l'essai de blanchiment, les propriétés physiques sont demeurées relativement stables. Il en était tout autre pour les propriétés « chimiques », les valeurs de la charge résiduelle en peroxyde, de la demande cationique, du contenu en solides dissous et du pH, lesquels ont tous augmenté. L'efficacité de la neutralisation du peroxyde résiduel par le SO_2 a été très médiocre, d'où la présence de peroxyde résiduel qui a engendré la destruction de l'hydrosulfite de sodium, ainsi lors du mélange des lignes de pâtes blanchies à $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ en contact avec le résiduel de peroxyde, nous avons constaté une perte de blancheur.

Tableau 4.7 Résultats des blancheurs de la pâte en différents points du procédé

	Recette						
	Hydrosulfite	Blanchiment au peroxyde d'hydrogène au raffineur					Hydrosulfite
Heure	7H20	11H40	13H45	14H45	15H45	17H00	20H00
%H ₂ O ₂	0	3,00	3,00	3,00	4,00	5,00	0
%NaOH	0	0,25	0,25	0,35	0,25	0,25	0
% Silicate	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
% DTPA	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
% Mg(OH) ₂	0	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	0
% DTMPA	0	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0
Blancheur (% ISO)							
Latence 5	56,7	59,6	59,3	60,2	62,6	62,8	53,8
Cuvier des rejets	60,0	58,6	59,0	59,2	60,6	61,2	53,5
Cuvier des rejets raffinés	58,5	60,0	60,8	60,5	61,3	60,8	54,9
Épaissie 5	63,5	60,7	60,9	59,7	62,2	62,3	59,4
Bassin 3	62,6	61,3	60,4	59,1	58,7	59,1	59,7

Tableau 4.8 Taux d'addition des agents de blanchiment et blancheur au cuvier de pâte épaissie 6

	Épaissie 6						
	Hydrosulfite	Blanchiment au peroxyde au raffineur					Hydrosulfite
Acidité (ppm)	127	110	101	93	78	90	113
Conductivité (uS/cm)	1420	2040	2030	2140	2220	2260	1916
Consistance (%)	4,12	4,19	4,05	4,03	4,10	4,33	4,03
Charge Résiduel H ₂ O ₂ (%)	0	7,66	10,07	16,19	13,92	21,41	0,00
Demande Cationique (meq/L)	1210	1574	1596	1690	1788	1836	962
pH	4,45	4,45	4,4	4,6	4,66	4,77	3,72
Solides dissous (ppm)	2776	3544	3488	3536	3676	3864	3384
Égouttement (mL)	100	98	104	109	102	107	108
Bouffant (cm ³ /g)	2,49	2,6	2,4	2,43	2,57	2,61	2,68
Déchirure (mNm ² /g)	7,96	8,07	7,66	7,69	7,93	7,42	7,99
Éclatement (kPa.m ² /g)	2,61	2,34	2,34	2,53	2,41	2,24	2,29
Indice K	26,2	24,5	24,0	25,4	24,8	23,1	24,0
Rupture (m)	4465	4119	4281	4353	4356	4026	3985
Blancheur (% ISO)	63,5	60,7	60,9	59,7	62,2	62,3	59,4
Opacité (%)	94,5	95,0	94,8	94,6	95,2	94,3	96,2
L*	90,5	89,6	89,8	89,2	90,2	90,3	89,0
a*	-1,30	-0,48	-0,48	-0,61	-0,85	-0,82	-0,31
b*	12,4	13,3	13,6	13,6	13,1	13,2	13,6
Très Courtes (%)	12,5	13,5	11,9	13,0	12,1	12,6	10,9
Courtes (%)	22,4	24,0	23,2	22,6	25,9	26,1	22,4
Moyennes (%)	29,8	28,2	26,6	26,7	28,1	25,2	28,3
Longues (%)	22,6	21,6	24,5	23,5	23,1	23,2	24,7
Longueur LW (mm)	1,36	1,33	1,41	1,44	1,33	1,35	1,43

La figure 4.7 illustre l'évolution temporelle de la blancheur de la pâte dans le procédé, plus particulièrement la perte de blancheur au niveau du bassin 3, bassin qui alimente les machines à papier. On observe initialement une diminution de la blancheur résultant de l'ajout de la pâte blanchie au peroxyde provenant du raffineur. Cette dernière présente ainsi une blancheur inférieure à celle obtenue lors du blanchiment à l'hydrosulfite. Par la suite, le tout semble se stabiliser jusqu'à ce qu'une nouvelle baisse de blancheur survienne, probablement suite au retour de l'eau blanche des machines à papier. La présence d'ions métalliques dans l'eau blanche pourrait avoir interférée avec le peroxyde et nuit au blanchiment dans le raffineur, des agents séquestrants pourraient être envisagés pour des essais subséquents.

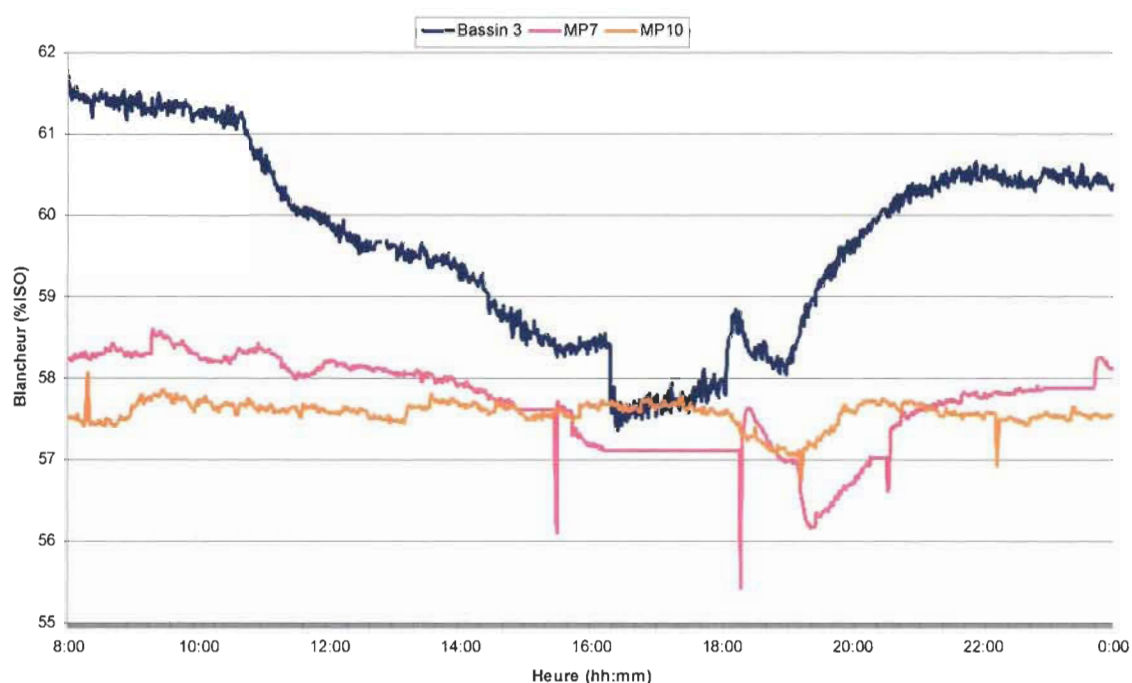


Figure 4.7 Évolution de la blancheur dans le procédé

Pour ce qui est de la blancheur du papier, le présent essai de blanchiment aurait engendré une diminution évidente de la blancheur à la machine à papier 7 et plus faible à la machine à papier 10. De plus, l'ajout d'azureur optique a été nécessaire durant l'essai pour compenser la perte de blancheur due à l'apport de pâte moins blanche.

En conclusion, l'objectif principal du présent essai, étant de produire un papier à haute blancheur via le blanchiment au peroxyde au raffineur secondaire, n'a pas été atteint. Le temps de contact liqueur de blanchiment – pâte semble trop court pour obtenir un blanchiment efficace. Un temps minimal de rétention ou un temps de rétention plus élevé est ainsi requis entre le raffinage et la dilution de la pâte dans le cuvier de latence. La neutralisation incomplète du peroxyde ou la présence de peroxyde résiduel engendre la destruction de l'hydrosulfite de sodium en provenance des autres lignes de pâtes ainsi qu'au niveau des systèmes d'approche des machines à papiers.

La présence dans l'eau blanche d'ions métalliques divalents et trivalents, e.g. manganèse et fer, pourrait avoir interféré dans le processus de blanchiment au peroxyde d'hydrogène [21].

4.6 Impact de la dilution des eaux de procédés

Les résultats suivants démontrent l'impact des eaux de dilution du procédé. Afin d'effectuer une analyse plus éclairée, nous avons déterminé la blancheur des différents types d'eau que nous avons utilisés pour les dilutions durant la fabrication des formettes. Nous avons constaté que l'eau blanche en provenance de la fosse sous toile de la machine 6 avait la meilleure blancheur et devrait en principe nous procurer une meilleure blancheur de pâte, ou une perte moindre lorsque la pâte blanchie est mise en contact avec les eaux de procédés (voir tableau 4.9).

Tableau 4.9 Effet des eaux du procédé sur la blancheur de la pâte

Type	Blancheur
Eau fraîche	---
Eau blanche MP6	65,3
Eau blanche B3	45,6

Nous avons également mesuré la blancheur au cuvier de latence (Tableau 4.10) avant, pendant et après l'essai pour différentes raisons : avant l'essai, afin de connaître la blancheur de la pâte non blanchie, pendant l'essai, afin de mesurer la blancheur obtenue avec une rétention minimale tel qu'est construit notre procédé et après l'essai, afin de confirmer le retour en régime permanent du procédé et de vérifier la stabilité de la blancheur de la pâte non blanchie tout au long de l'essai (tableau 4.11).

Par conséquent, nous sommes en mesure d'affirmer que la blancheur de la pâte non blanchie a été constante tout au long de l'essai avec une blancheur d'environ 56,2 à 56,6.

Tableau 4.10 Blancheur au cuvier de latence

Phase	Blancheur (% ISO) dans le cuvier de latence
Avant	56,2
Pendant	61,3
Après	56,6

Voici les résultats obtenus lors de l'essai.

Tableau 4.11 Résultats de blancheur après mélange avec l'eau de procédé

Temps de rétention (min)	Blancheur % ISO		
	Eau fraîche	Eau blanche MP6	Eau blanche Bassin 3
0	56,2	56,2	56,2
1	62,4	67,6	65,4
2	64,1	67,2	64,9
3	65,3	66,5	65,5
4	64,7	67,9	66,0
5	65,7	65,2	65,3

La figure 4.8 démontre que la blancheur optimale est atteinte après un temps de rétention d'une minute entre la prise de l'échantillon de pâte au déchargeur et la dilution simulée expérimentalement avec les différentes eaux du procédé. Le temps fut arrondi à la minute près. Pour connaître précisément le temps optimal, il faudrait procéder autrement.

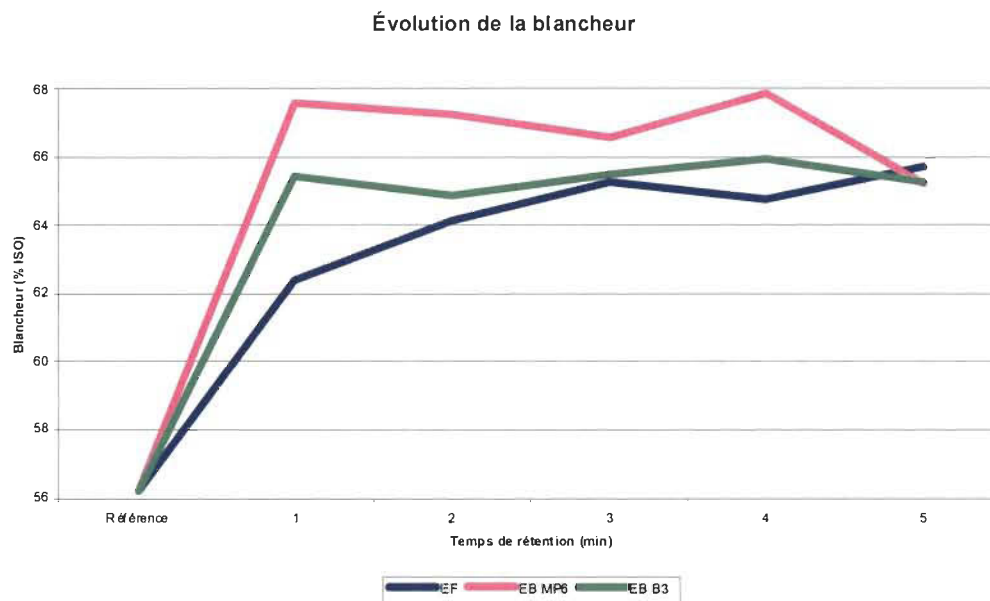


Figure 4.8 Cinétique de réaction de la blancheur en fonction de l'eau de procédé

Une dilution à l'eau blanche de la machine 6 nous permet d'obtenir un gain de blancheur plus élevé de seulement 2 points comparativement à celui obtenu avec l'eau blanche du bassin 3, laquelle est actuellement utilisée par notre procédé.

Ce résultat est en-dessous de nos attentes : la différence de 20 points de blancheur en faveur de l'eau blanche de la machine 6 aurait dû nous procurer un gain de blancheur plus significatif comparativement à celui obtenu avec l'eau blanche du bassin 3.

Afin d'obtenir un gain de blancheur optimal lorsque la liqueur de blanchiment est introduite au raffineur secondaire, il faut trouver un moyen d'augmenter le temps de rétention entre l'injection de la liqueur dans le raffineur secondaire et la dilution au cuvier de latence. Le temps optimal se situe entre 1 et 2 minutes.

Une dilution à l'eau blanche de la machine 6 procure un meilleur gain de blancheur qu'une dilution à l'eau blanche du bassin 3. Par contre, le gain de blancheur n'est pas assez élevé pour justifier un quelconque investissement.

Blanchir au raffineur primaire et réactiver la réaction par l'ajout de soude caustique au raffineur secondaire nous permettraient d'explorer une autre avenue avant de conclure que seule une augmentation du temps de rétention avant dilution est envisageable car cela nécessiterait un investissement de plusieurs milliers de dollars.

4.7 Détermination du point optimum de la cinétique du blanchiment

Déterminer précisément le temps optimal de rétention d'une liqueur de blanchiment contenant 5% de peroxyde, 1,2% d'hydroxyde de magnésium, 0,25% de soude caustique et 0,4% de DTMPA, lequel se situe entre 0 et 2 minutes (tableau 4.12).

Tableau 4.12 Résultats de blancheur en fonction du temps

Temps de rétention (sec)	Niveau de blancheur Sortie Raffineur
initiale	57,6
20	65,9
40	68,8
60	66,0
80	68,0
100	67,9
120	69,5

On remarque que la blancheur se stabilise après un temps de rétention de 40 secondes entre la prise de l'échantillon de pâte sortie du raffineur et la dilution simulée expérimentalement, i.e. la pâte aussitôt prise est plongée dans l'eau de dilution du procédé après le temps approprié et mise en feuille.

Les résultats obtenus lors des essais précédents démontrent que nous avons obtenu un gain de blancheur avec le cuvier de latence de 5,1 sans rétention et obtenu un gain de 11,3 avec une rétention simulée de 40 secondes, il ne semble pas nécessaire d'avoir une rétention plus élevée, car les gains après 40 secondes sont négligeables.

Le gain de blancheur obtenu est plus élevé que celui mesuré lors de l'essai précédent, cela peut être causé par divers facteurs dont les caractéristiques des copeaux. À la lumière des résultats obtenus, une rétention de 40 secondes serait suffisante afin d'obtenir la blancheur maximale possible pour cette liqueur (voir figure 4.9).

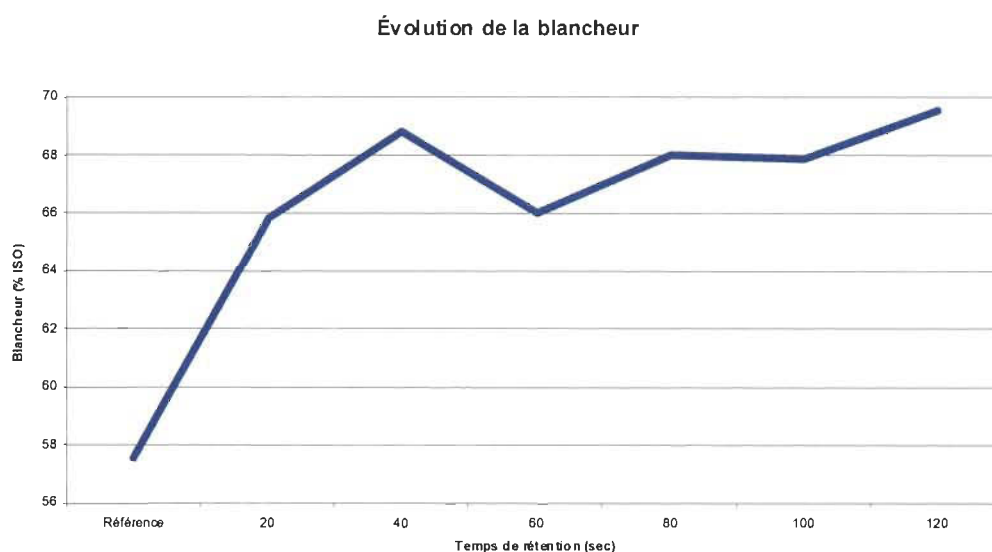


Figure 4.9 Cinétique de blancheur en fonction du temps

Un blanchiment au raffineur primaire pourrait nous permettre d'obtenir le temps de rétention requis et nous permettre d'atteindre notre but.

4.8 Blanchiment au raffineur primaire

Dans cette optique, nous voulons déterminer le gain de blancheur maximal avec un blanchiment au peroxyde au raffineur primaire, ce qui nous permettra d'obtenir le temps de

rétenion nécessaire de 40 secondes. L'objectif est d'obtenir une blancheur de 67 points au cuvier de pâte épaissie 5, sans modifications et/ou ajouts d'équipements pour y parvenir. Il est important de mentionner ici que la blancheur de base des copeaux était très basse, aux environs de 51,7 ISO. Les résultats de notre suivi dans le temps sont présentés au tableau 4.13.

Tableau 4.13 Suivi de la blancheur dans le procédé

Suivi des propriétés optiques de la latence 5				
Heure	Blancheur (% ISO)	L	a*	b*
Référence	51,7	86,64	0,15	17,12
8h45	56,8	88,92	-1,34	16,15
9h00	58,5	89,98	-1,58	16,32
9h15	60,2	90,78	-1,71	16,07
10h15	60,2	90,99	-1,84	16,45
11h15	61,2	91,24	-1,84	16,01
11h45	62,1	91,64	-1,9	15,86

Suivi des propriétés optiques de l'épaissie 5				
Heure	Blancheur (% ISO)	L	a*	b*
Référence	62,0	90,34	-1,67	13,56
8h45	62,4	90,43	-1,79	13,41
9h00	60,3	89,29	-1,28	13,32
9h15	60,5	89,27	-1,05	13,05
10h15	60,9	89,36	-1,49	12,89
11h15	62,8	90,27	-1,67	12,69
11h45	62,8	90,27	-1,72	12,77

En premier lieu, le suivi des propriétés optiques se fera au réservoir de latence qui est le réservoir immédiatement après le raffinage secondaire et celui de la pâte épaissie qui

représente la réserve de pâte après traitement mécanique d'épuration tel que décrit à la figure 3.2. Au niveau de la latence, on remarque un gain de blancheur significatif de 10,5 %, ce qui est tout à fait normal étant donné l'introduction de la liqueur de blanchiment au raffineur primaire. Au niveau de la pâte épaissie, l'introduction d'hydrosulfite a été arrêtée vers 9 h, d'où la perte de 2 % de blancheur, mais une fois le système en régime permanent, c'est-à-dire une fois que le procédé de mise en pâte contient uniquement de la pâte blanchie au peroxyde, la blancheur se stabilise à 62-63 %.

Avec notre système actuel, la blancheur maximale que nous pourrions atteindre avec un blanchiment au raffineur avec du peroxyde, n'est pas avantageux car nous obtenons déjà cette blancheur en ajoutant de l'hydrosulfite à la pâte épaissie.

En effet, tout comme lors du blanchiment au peroxyde au raffineur secondaire, la réaction de blanchiment initiée dans le raffineur primaire nécessite un temps de rétention plus élevé que nous le permet notre procédé. Le temps écoulé entre le blanchiment au raffineur primaire et le premier contact avec l'eau de dilution est de moins de 40 secondes (voir cinétique de réaction figure 4.10). De plus, tel que démontré par le tableau 4.14 de la cinétique de blanchiment, nous pourrions atteindre une blancheur de 68 % avec un temps de rétention de 120 secondes.

Tableau 4.14 Résultats de blancheur au cuvier de latence

<u>Cinétique de blanchiment</u>	
<u>Temps (s)</u>	<u>Blancheur (% ISO)</u>
Référence	51,7
30	62,5
60	62,8
120	68,1

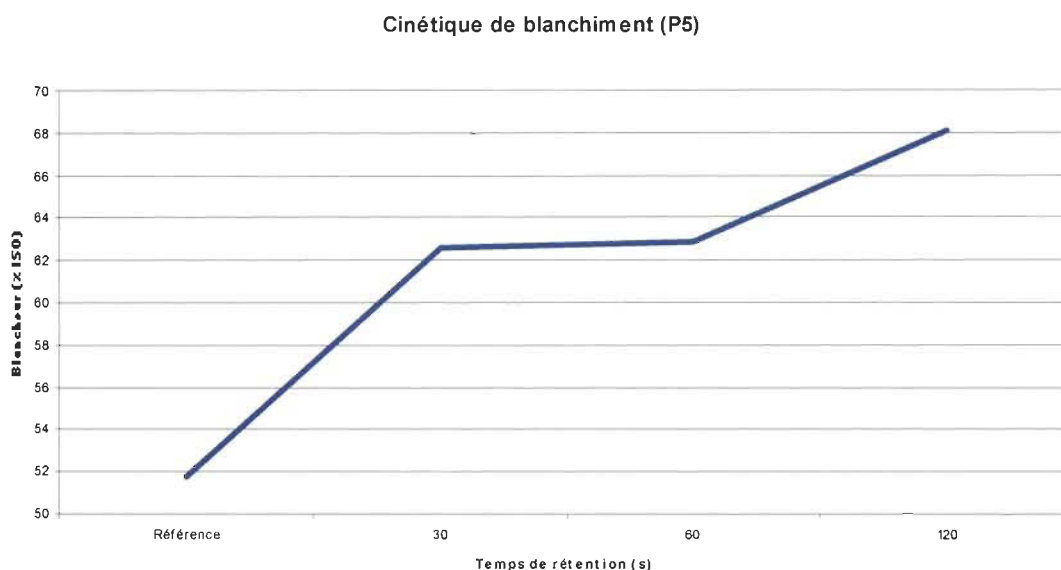


Figure 4.10 Cinétique de réaction

On remarque une légère baisse de la majorité des propriétés physiques au tableau 4.15, exception faite de la rupture, mais avant de pouvoir l'affirmer hors de tout doute, il faudra effectuer une cueillette des données plus exhaustive afin d'être en mesure de réaliser une analyse statistique robuste entre les propriétés physiques de la pâte blanchie, avec ou sans peroxyde. De plus, le tableau 4.16 démontre peu d'impact sur la demande cationique.

Tableau 4.15 Propriétés physiques suivi dans le procédé pour la pâte épaissie 5

Période	Bouffant (cm ³ /g)	Éclatement (kPa.m ² /g)	Rupture (m)	Déchirure (mN.m ² /g)	Indice K
Référence	2,52	2,35	4092	7,89	24,34
Pendant (11h45)	2,44	2,29	4285	7,50	23,53

Finalement, le suivi de la blancheur au bassin 3, qui est le bassin suivant l'épaississeur, a été en baisse constante tout au long de l'essai; cela peut s'expliquer par la présence d'une importante charge résiduelle de peroxyde, comme l'indique le tableau 4.16, ce qui

a pour effet de neutraliser la charge d'hydrosulfite restante dans le milieu, et qui a pour effet de contribuer à une réversion de blancheur. La neutralisation de la charge résiduelle de peroxyde par l'acide sulfureux n'a donc pas été optimale lors de l'essai.

Tableau 4.16 Suivi demande cationique dans le procédé

Suivi complémentaire à l'épaisse 5		
Période	Demande cationique (meq/L)	Résiduel H ₂ O ₂ (%)
Référence	451	---
8h45	---	---
9h00	---	---
9h15	---	~ 5
10h15	---	~ 13
11h15	---	~ 19
11h45	481	~ 20

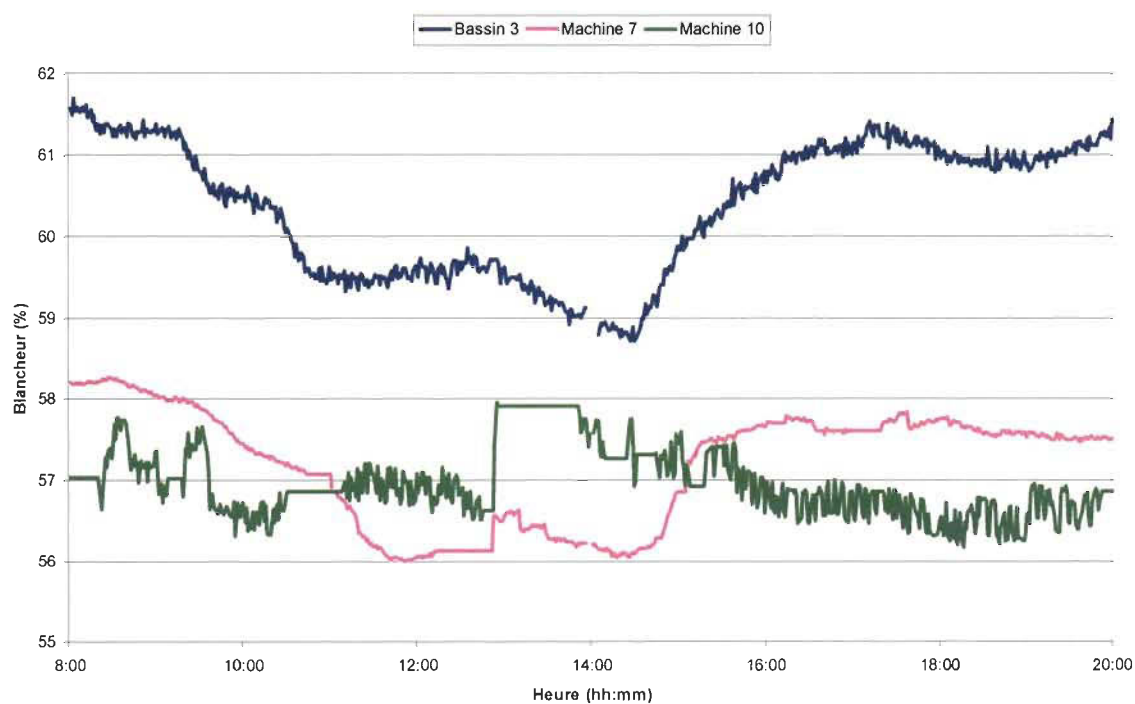


Figure 4.11 Suivi de blancheur dans le procédé

4.9 Autres observations

De toute évidence, l'équipement présent à l'usine ne permet pas ou peu de temps de rétention. Un investissement sera nécessaire pour obtenir des blancheurs de l'ordre 70% ISO aux machines à papiers, la construction d'une tour de rétention devenant un incontournable. Toutefois, la fermeture de plusieurs équipements peut s'avérer comme profitable pour l'éventuelle poursuite de ce projet, mais cela restera un blanchiment non conventionnel.

Chapitre 5 - Conclusions

Les premiers essais de blanchiment au peroxyde dans un raffineur consistaient à introduire une liqueur de blanchiment composée de H_2O_2 et de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Suite à la simulation d'un temps de rétention de 10 minutes dans des récipients thermos, on a obtenu des gains de blancheur importants avec un dosage minimal de 3% de H_2O_2 et de 1,2% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Par la suite, un plan d'essais a été mis en œuvre afin de déterminer l'effet de l'addition de NaOH. L'ajout de 0,25% de NaOH à une liqueur de blanchiment composée de 3% de H_2O_2 et de 1,2% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a permis d'obtenir un gain de blancheur plus élevé que sans NaOH et ce avec un temps de rétention de seulement 3 minutes. Le gain de blancheur est obtenu très rapidement et il a été difficile de vraiment déterminer le temps requis minimum. On ne retrouve nulle part dans la littérature ce genre de phénomène qui décrit l'action de catalyseur de l'hydroxyde de sodium en faible dosage, combiné avec l'hydroxyde de magnésium, ce qui pourrait être étudié ultérieurement en laboratoire.

De plus, afin de simplifier la liqueur de blanchiment, le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a été remplacé par le NaOH mais sans succès. Plus on ajoute du NaOH, plus le gain de blancheur est faible. Le gain de blancheur maximal avec du NaOH a été obtenu à un dosage de 0,5% et se situe autour de 10 points de blancheur tandis qu'avec du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ il se situe plutôt autour de 12.

Dans les dernières phases de l'étude, nous avons voulu mesurer l'impact du blanchiment au raffineur au niveau des machines à papier. Nous avons donc introduit une liqueur de blanchiment composée de 5% de H_2O_2 , de 1,2% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, de 0,25% de NaOH et de 0,4% de DTPA, au raffineur secondaire de la ligne 5. Malheureusement, le temps de contact entre la liqueur de blanchiment et la pâte semble trop court pour blanchir efficacement. De plus, le peroxyde n'a pas été complètement neutralisé et a détruit l'hydrosulfite provoquant une perte de blancheur sur les machines à papier.

Pour mesurer l'impact de la rétention et du type d'eau de dilution, nous avons simulé divers temps de rétention en laboratoire (0 à 5 min.), en utilisant divers types d'eau de dilution que l'on retrouve dans le procédé (eau fraîche, eau blanche MP6 et eau blanche B3). Le temps de rétention optimal semble se situer sous les 2 minutes (soit, 40 secondes) tandis que l'eau blanche de la machine 6 nous a procurée un gain de blancheur de 2 points supérieur à la blancheur obtenue avec l'eau blanche du bassin 3.

Après avoir mesuré l'impact d'un blanchiment au peroxyde au raffineur secondaire, nous avons entrepris d'essayer, sans succès, un blanchiment au raffineur primaire. Tout comme lors du blanchiment au peroxyde au raffineur secondaire, la réaction de blanchiment initiée dans le raffineur primaire nécessite un temps de rétention plus élevé que nous le permet notre procédé.

Pour conclure, avec notre système actuel, la blancheur maximale que nous pouvons atteindre avec un blanchiment au raffineur avec du peroxyde est la même que celle que nous atteignons présentement avec un blanchiment à l'hydrosulfite à la pâte épaissie.

Il est cependant envisageable de blanchir au peroxyde en multi-stage, soit au raffineur primaire, secondaire et rejet. L'effet combiné peut s'avérer profitable. Toutefois, certains investissements sont requis et des études approfondies en métallurgie seront nécessaire pour éviter une corrosion trop hâtive des équipements.

Enfin, il serait possible d'étudier l'ajout d'un produit accélérant la vitesse de réaction de notre liqueur de blanchiment. Par contre, il faudra contrôler notre charge résiduelle de peroxyde tout au long de la phase de blanchiment afin d'éviter une réversion de blancheur en milieu alcalin.

Bibliographie

1. Smook, Gary A, 1992, *Manuel du technicien et de la technicienne en pâtes et papiers*, Montréal, CCDMD, 2^e édition.
2. Halkkala, P. et Karna, A. 1981, "*Experience at Angala, Finland with Pressurized Grinding System*", Pulp and Paper Canada Vol. 82, no. 6, p. T207.
3. Association technique des pâtes et papiers du Canada, 1999, *Bulletin de Nouvelles*, Supplément du Journal of Pulp and Paper Sciences, Vol. 28, no. 6.
4. Ni, Yonghao, 2009, "*Magnesium hydroxide based peroxide bleaching of mechanical pulps: Process chemistry and industrial implementation*", 2009 International Mechanical Pulping Conference, p. 122-127.
5. Harrison R, Parrish T, Gibson A, Knapp C, Wajer M, Johnson D, 2006, "*Refiner Bleaching With Magnesium Hydroxide (Mg(OH)₂) And Hydrogen Peroxide*", 2006 TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference, p. A203-A208.
6. Gagné, C., 1988, "*Blanchiment des Pâtes Mécaniques et Chimico-thermomécaniques*", Thèse de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières.
7. Korhonen, R., 1986, "*The use of hydrogen peroxide in the bleaching of pulp*", Pulp & Paper Canada, Vol 88, no 6, p. 61-66.
8. Andrew, D.H., 1982, "*The bleaching of mechanical pulps Part 1 : bleaching theory*", Mechanical Pulping Course, p. 195-200.
9. Fluet, A., 1994, "*The brightening of mechanical pulps with sodium hydrosulfite*", Tech'94-Mechanical Pulping, p. 1-3.
10. Fluet, A., 1994, "*Sodium hydrosulfite brightening laboratory versus mill results*", Pulp & Paper Canada, Vol. 95 no. 9, p. T316-T319.

-
- 11 Andrews, D.H., 1968, "*The Bleaching of Mechanical Pulps Part I*", Pulp Paper Magazine Canada, Vol. 69, no. 11, p. T-273.
 - 12 Jensen, R., 1968, "*Advanced Pulp & Paper Chemistry*", Wochbl. Papierfabrik, Vol. 96 no. 11-12, p. 399.
 - 13 Lachenal, D., 1986, "*Délicignification et Blanchiment des Pâtes par le Peroxyde d'Hydrogène*", Cartons et Celluloses, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, p. 14-16.
 - 14 Wackerberg, E., 1993, "*The influence of sodium silicate on bleaching and paper making of high yield pulps*", 18th International Mechanical Conference, p. 391-401.
 - 15 Bambrick, D., 1985, "*The effect of DTPA on reducing peroxide decomposition*", Tappi Journal, Vol. 68 no. 6, p. 96-100.
 - 16 Cotton, E. A., Wilkinson, G., 1980, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., Wiley-Interscience, New York, p. 535.
 - 17 Dence, C. W., Reeve, D. W., 1996, *Pulp Bleaching-Principles and Practice*, TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia, p. 465-468.
 - 18 Buman, L.A., Reichert, J.S., 1953, *The Bleaching of Pulp*, 1st Edition, Tappi Monograph No. 10, p. 210.
 - 19 Parrish, Anthony., 2006, "*Refiner Bleaching with Magnesium Oxide and Hydrogen Peroxide*", 2006 TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference,:16 pages.
 - 20 Nyström, M., Pykäläinen, J., Lehto, J., 1993, "*Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp Using Different types of Alkali*", Paperi Ja Puu – Paper and Timber, Vol. 75, no. 6, p. 419-425.

-
- 21 Presley, J. R., Hill, R.T., 1996, "*Peroxide Bleaching of (Chemi) Mechanical Pulps*", Section V, Chapter 1, of Pulp Bleaching Principles and Practice, by Dence, C.W., and Reeve, D.W. Editor, Tappi Press, p. 459-489.
 - 22 Allison, R.W., Graham, K.L., 1990 "*Kinetics of alkali darkening of TMP from Radiata pine*", Journal of Pulp and Paper Science Vol. 16 no. 1, p. J28-J34.
 - 23 Dessureault, S., Lafrenière, S., Barbe, M.C., Leduc, C., Daneault, C., 1991, "*Bleaching Processes for the Production of Mechanical and Chemimechanical Pulp of High Brightness*", prétirés, 1991 CPPA Pacific Coast and Western Branch Meeting, Whistler B.C., p. 1-18.
 - 24 Allison, R.W., Graham, K.L., Richardson, J.D., 1990, "*Effect of Pulping Conditions on the Peroxide Bleachability of CTMP from Radiata Pine*", APPITA, Vol. 43 no. 2, p. 117-124.
 - 25 Munroe, D.C., Teodorescu, G., 1990, "*Higher Brightness Mechanical Pulps with Sodium Hydrosulfite / Successful Mill Operation*", prétirés, Tappi Pulping Conference, Toronto, p. 271-290.
 - 26 Joachimides, T., 1989, "*High Brightness Mechanical Pulps*", prétirés, Tappi Pulping Conference, Seattle, p. 131-139.
 - 27 McArthur, D.M., Willoughby, A.E., Bladwin, S.H., Whiting, P., 1986, "*Medium Consistency Hydrosulfite Brightening of Mechanical Pulp*", prétirés, Tappi Pulping Conference, p. 575-582.
 - 28 Gentile, V.M., Wilder, H.D., 1989, "*Method for Producing Pulp Using Pretreatment with Stabilizers and Defibration*", U.S. Patent 4,849,053.

-
- 29 Barbe, M.C., Dessureault, S., Janknecht, S., 1990, "*The Future of Aspen BCTMP: Market Trends and Technologies*", prétiés, Pan Pacific Paper Conference, Vancouver, p. 1-24.
- 30 Strunk, W.G., Hills, W.A., Klein, R.J., Sferrazza, M.J., 1988, "*High Strength Softwood Rejects by Bleaching with Peroxide before Refining*", prétiés, Tappi Annual Meeting, p. 49-61.
- 31 Sferrazza, M.D., Strunk, W.G., McConnell, J.P., Hills, W.A., Klein, R.J., 1988, "*Alkaline Peroxide Treatment of Southern Pine TMP Rejects*", prétiés, Tappi Pulping Conference, p. 617-629.
- 32 Hook, J., Wallin, S., 1989, "*Optimization and Control of Two-stage Peroxide Bleaching*" prétiés, Tappi Pulping Conference, Seattle, p. 267-275.
- 33 Strand, E., Moldenius, S., Koponen, R., Viljakainen, E., Edwards, L.L., 1987, "*Optimization of Peroxide Bleaching Systems*", prétiés, Tappi Pulping Conference, Washington, p. 497-503.
- 34 Meyrant, P., Kouk, R.S., 1987, "*High Brightness CTMP. Which Medium Consistency to Choose?*", International Mechanical Pulping Conference, Vancouver, p. 81-86.
- 35 Berger, M.I., Meier, J., Suss, H.U., Schmidt, K., 1989, "*Two-stage Peroxide Bleaching – Method of Choice for Mechanical Pulps*", prétiés, Tappi Pulping Conference, Seattle, p. 249-259.
- 36 Lachenal, D., de Choudens, C., Bourson, L., 1986, "*Bleaching of Mechanical Pulp to Very High Brightness*", prétiés, Tappi Pulping Conference, Toronto, p. 569-573.

-
- 37 Gagné, C., Barbe, M.C. and Daneault, C., 1988, "*Comparaison of Bleaching Processes for Mechanical and Chemi-mechanical Pulps*", TAPPI Journal, Vol. 71, no. 11, p. 89-98.
- 38 Leduc, C., Gagné, C., Barbe, M.C. and Daneault, C., 1989, "*Bleaching of chemi-mechanical pulps: a comparison of oxidizing and reducing multistage sequences*", Preprints, TAPPI Pulping Conference, Seattle, p. 627-640.
- 39 Liebergott, N., Heitner, C., 1986, "*Multistage Brightening of High Yield and Ultra High Yields Pulps*", European Patent Application EP 0187477.
- 40 Lendl, J., Kappel, J., 1990, "*High Consistency Peroxide Bleaching For Mechanical Ground, TMP and CTMP*", Paper South Africa, Vol 30, no 13, p. 69-74.
- 41 Johnson, D.A., Park, S., Genco, J.M., Gibson, A., Wayer, M., Branch, B., 2002, "*Hydrogen Peroxide Bleaching of TMP Pulps using $Mg(OH)_2$* ", Tappi Pulping Conference Proceedings, p 483-496.
- 42 Daneault, C., Robert, S., Dionne, P. Y. "Pulp & Paper Canada", 95 :7 (1994), p. 31-35.
- 43 Vincent, A.H.D., Rizzon, E., Zooeff, G., 1997, "*Magnesium oxide driven peroxide bleaching, an economical and environmentally viable process*", Appita, 51st Annual General Conference, Paper No. 3A41, p. 411-418.
- 44 Lanouette, R., Bergeron, F., Daneault, C., 2001, "*Characterisation of jack pine – spruce mixtures*", Tappi Pulping Conference, p 13-18.
- 45 Walter, K., Paulsson, M., 2009, "*Energy efficient refining of black spruce TMP by using acid hydrogen peroxide: Part 1, A pilot plant study*", Nordic Pulp and Paper Research Journal, Vol. 24 no.3, p 255-265.

-
- 46 Soteland, N., Maumert, F. A., Arnevik, T.A., 1988., "*Use of MgO or CaO as the only alkaline source in peroxide bleaching of high yield pulps*", TAPPI proceedings of the 1988 International Bleaching Conference, p. 231-236.
- 47 Maughan, S., Beddoe, E., Cox, R.E., Banham, P.W., 1992, "*Use of magnesium oxide as an alkali for refiner brightening of Pinus Radiata TMP*". Proceedings of the 1992 APPITA Conference, p. 123-129.
- 48 Griffiths, P., Abbott, J., 1993, "*Magnesium oxide as a base for peroxide bleaching of radiata pine TMP*". Proceeding of the 1993 APPITA Conference, p. 51-54.
- 49 Suess, J.U., Del Grosso, M., Schmidt, K., Hopt, B., 2001, "*Options for bleaching mechanical pulp with a lower COD load*", 2001 Appita Proceedings, p.419-425.
- 50 Kappel, J., 1999, *Mechanical Pulps: From Wood to Bleached Pulp*, TAPPI Press, p. 122 et 168.
- 51 Yu, L., Rae, M., and Ni, Y., 2004, "*Formation of Oxalate from the Mg(OH)₂ Based Peroxide Bleaching of Mechanical Pulps*", Journal of Wood Chemistry and Technology, p. 341-355.
- 52 He, Z.; Ni, Y.; Qian, X., 2005, "*The strength properties of the bleached mechanical pulps from the Mg(OH)₂ based peroxide bleaching process*", PAPTAC annual meeting conferences - Book C, p. C115-C125.
- 53 He, Z.; Qian, X.; Ni, Y., 2006, "*The tensile strength of bleached mechanical pulps from the Mg(OH)₂ based and NaOH-based peroxide bleaching processes*", Journal of Pulp Pap Sciences, Vol. 32, no. 1, p. 47-52.
- 54 Ni, Yonghao; He, Zhibin., 2009, "*Magnesium hydroxide based peroxide bleaching of mechanical pulps: Process chemistry and industrial implementation*", 2009 International Mechanical Pulping Conference, p. 122-127.

-
- 55 Kong, Fangong; Ni, Yonghao; He, Zhibin, 2009, " *A partial magnesium hydroxide substitution for sodium hydroxide in peroxide bleaching of an aspen CTMP*", Journal of Wood Chem Technol, Vol. 29, no. 2, p. 136-149.
- 56 He, Z.; Wekesa, M.; Ni, Y., 2005, " *A comparative study of $Mg(OH)_2$ -based and NaOH-based peroxide bleaching of TMP: Anionic trash formation and its impact on filler retention*", PAPTAC annual meeting conferences, p. A159-A164.
- 57 He, Zhibin; Wekesa, Moses; Ni, Yonghao, 2004, " *Pulp properties and effluent characteristics from the $Mg(OH)_2$ -based peroxide bleaching process*" , Tappi Journal, Vol. 3, no. 12, p. 27-31.
- 58 Leduc, C., 1990, " *Blancheur et couleur des pâtes chimico-thermomécaniques: une comparaison de séquences de blanchiment oxydantes et réductrices en plusieurs stades et l'effet de colorant et d'azurage optique*", Thèse de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Centre de Recherche en Pâtes et Papiers, Trois-Rivières.
- 59 Dubreuil, M., 2009, Étude Arkema, Fournisseur Peroxyde d'hydrogène.